



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA CIVIL

**DESARROLLO DE EXPERIMENTOS PARA LA RECUPERACIÓN DE COBRE DESDE AGUAS ÁCIDAS DE MINA, MEDIANTE
EL PROCESO DE MICROFILTRACIÓN POR MEMBRANAS BASADO EN UNA REACCIÓN DE SULFIDIZACIÓN**

**TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA, MENCIÓN RECURSOS Y MEDIO AMBIENTE HÍDRICO**

KATHERINE MARJORIE MENZEL ALTAMIRANO

PROFESORA GUÍA:
ANDREÍNA GARCÍA GONZÁLEZ

MIEMBROS DE LA COMISION:
ANA LUCÍA PRIETO SANTA
HUMBERTO ESTAY CUENCA
RENÉ ANDRÉS RUBY FIGUEROA

SANTIAGO DE CHILE
2021

**RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE
MAGÍSTER EN RECURSOS Y MEDIO AMBIENTE HÍDRICO
POR: KATHERINE MARJORIE MENZEL ALTAMIRANO
FECHA: 2021
PROF. GUÍA: ANDREÍNA GARCÍA GONZÁLEZ**

**DESARROLLO DE EXPERIMENTOS PARA LA RECUPERACIÓN DE COBRE DESDE
AGUAS ÁCIDAS DE MINA, MEDIANTE EL PROCESO DE MICROFILTRACIÓN POR
MEMBRANAS BASADO EN UNA REACCIÓN DE SULFIDIZACIÓN**

El drenaje ácido de mina (AMD), es uno de los problemas más crítico en la industria de la minería, con el potencial de contaminar fuentes de agua superficial, subterránea y suelos. Actualmente se usan neutralizantes alcalinos para tratar el AMD, seguido de una etapa muy poco eficiente de clarificación. Los metales valiosos contenidos en el lodo obtenido no son posible recuperarlos, lo que conlleva a altos costos asociados a su disposición. El actual enfoque para tratar el AMD es recuperar los metales valiosos, lo que generaría nuevos ingresos y ayudaría a cubrir el costo del tratamiento. Una alternativa a la precipitación de metales desde el AMD es el uso de sulfuros. Una de las principales ventajas que presenta, es la extracción selectiva de los metales y que los lodos exhiben mejores características de espesamiento. Por otro lado, recientes estudios han demostrado que la tecnología con membranas de NF y RO han mostrado una alta eficiencia en la recuperación selectiva de metales y en la reducción del volumen de lodo producido, lo que ayudaría a solucionar los actuales problemas operativos de los clarificadores. .

Este estudio busca captar la oportunidad de recuperar el cobre contenido en el AMD por medio de la precipitación a través de sulfuros y su posterior paso por MF. La ventaja es que MF presenta menores costos de operación-energía y mayores flux de permeado en comparación a NF y RO. Además, no existen investigaciones sobre uso para la recuperación de estos tipos de precipitados.

Se realizaron experimentos en reactores de 2 [L] para 3 concentraciones diferentes de cobre en el AMD, a 3 dosificaciones estequiométricas de NaHS. Se determinó el tamaño promedio de partículas mediante microscopía óptica, la concentración de cobre por medio de AAS y la ley de cobre en los precipitados por análisis XRF.

Entre los principales resultados obtenidos se encuentra que, se logra recuperar el 100% del contenido del cobre para el caso de las 3 concentraciones de cobre en el AMD y que a mayores concentraciones de cobre se requieren mayores dosificaciones de NaHS. Los valores de NTU en el permeado nunca sobrepasan las 2 NTU. El tamaño promedio de partícula se mueve entre 27,5 [μm] y 67,7 [μm]. La ley promedio de cobre obtenida en los precipitados se mueve entre los valores de 51,6% y el 36,9%.

La precipitación de metales por medio de sulfuros y su posterior paso a través de MF muestran una alta eficiencia en la recuperación del cobre, obtención de leyes comerciales y separación sólido-líquido desde el AMD, sin embargo se recomienda realizar estudios futuros en el entendimiento del tipo de ensuciamiento de la membrana, optimización y estandarización del lavado, evaluar el uso de membranas de ultrafiltración y además estudiar el comportamiento de agregación de los precipitados bajo determinadas condiciones operacionales, principalmente con la finalidad de asegurar su aplicabilidad industrial a distintas concentraciones de cobre en el AMD.

Dedicatoria

A mis padres, a mi compañero de vida y a mi hija.

Agradecimientos

Agradezco el apoyo incondicional de Anne, ya que a pesar de las dificultades y la distancia siempre se mantuvo positiva y dispuesta a resolver cualquier inconveniente.

Al profesor Humberto y profesora Andreína por su dedicación, optimismo, flexibilidad y apoyo en la realización de esta tesis.

A Ms. Silke y a Mr. Schönberger por su apoyo para que pudiera completar este Magister.

Al profesor Yarko y Jorge Díaz por permitir que las cosas ocurrieran.

A mis compañeros de laboratorio, en especial a Michelle, Lorena, Gabriel y Minghai, que siempre estuvieron ahí apoyándome a resolver dudas o desafíos que se me planteaban.

A mis compañeros del magister tanto en Chile como en Alemania, por sus infinitos consejos y ayudas.

Tabla de contenido.

1	Introducción.....	1
2	Objetivo.....	5
2.1	Objetivos específicos:.....	5
3	Estado del arte.....	6
3.1	Drenaje ácido de Mina.....	6
3.1.1	Oxidación de la pirita (FeS_2).....	6
3.1.2	Oxidación de la Calcopirita (CuFeS_2).....	7
3.2	Tipos de tratamiento del drenaje ácido de mina.....	7
3.2.1	Control de la fuente del AMD.....	8
3.2.2	Control de la migración del AMD mediante tecnologías de remediación.....	8
3.3	Recuperación de metales desde el drenaje ácido de mina.....	19
3.3.1	Recuperación de cobre: Casos de estudio.....	21
3.3.2	Membranas para la recuperación de metales pesados.....	23
4	Metodología.....	38
4.1	Preparación del drenaje ácido de mina (AMD).....	38
4.1.1	Definición de cantidad de cationes y aniones.....	39
4.2	Pruebas exploratorias para la precipitación de sulfuros de cobre.....	40
4.2.1	Procedimiento de pruebas exploratorias.....	40
4.3	Equipos y puesta en marcha del sistema de precipitación-microfiltración a nivel prototipo de laboratorio.....	41
4.3.1	Equipos.....	41
4.3.2	Puesta en marcha del sistema de precipitación-microfiltración a nivel prototipo de laboratorio.....	43
4.4	Determinar la presión transmembrana crítica y Flux límite para la membrana de microfiltración a emplear y limpieza química de membranas.....	44
4.4.1	Presión transmembrana crítica y flux límite.....	44
4.4.2	Limpieza química de membranas.....	46
4.5	Determinar las condiciones operacionales óptimas del proceso de microfiltración, usando la presión transmembrana óptima.....	48
4.5.1	Pruebas de determinación condiciones operacionales óptimas.....	48
5	Resultados y discusión.....	50
5.1	Pruebas exploratorias de precipitación de sulfuros de cobre a distintas dosificaciones de NaHS y concentraciones de cobre en el AMD.....	50
5.2	Presión transmembrana crítica y Flux límite.....	55
5.3	Lavado de membranas con solución de HCl-HNO_3 y solución de glicina-peróxido.....	57
5.3.1	Lavado de membranas con solución de HCl- HNO_3	57
5.3.2	Lavado de membranas con solución de glicina-peróxido.....	58
5.4	Condiciones óptimas de operación del proceso de microfiltración a diferentes concentraciones de Cu en el AMD y dosificaciones estequiométricas de NaHS.....	59

6 Conclusiones y recomendaciones.....	76
Glosario.....	81
Bibliografía.....	82
ANEXOS.....	88
Anexo A.....	88
Anexo B.....	90
Anexo C.....	93

Índice de Tablas

Tabla 1. Tipos de procesos de separación por membranas según tamaño de poro, condiciones y variables de operación, las especies que retienen y sus respectivos consumos de energía.....	24
Tabla 2. % de disolución de minerales de cobre en una solución de 0,3 M de glicina, 1% H ₂ O ₂ , temperatura ambiente, pH11.....	37
Tabla 3. Rangos y distintas concentraciones de AMD en industrias mineras chilenas.....	38
Tabla 4. Caracterización del AMD sintético.....	39
Tabla 5. Cantidad de reactivos para la preparación del AMD-1, AMD-2, y AMD-3.....	39
Tabla 6. Pruebas exploratorias a 3 soluciones distintas de AMD sintético y a 5 dosificaciones distintas de NaSH.....	40
Tabla 7. Cantidad estequiométrica y en exceso de NaHS para cada AMD.....	41
Tabla 8. Mediciones y análisis a 3 soluciones distintas de AMD sintético y a 5 dosificaciones distintas de NaSH.....	41
Tabla 9. Experimentos para determinación de PTM crítica y FLux límite.....	45
Tabla 10. Condiciones operacionales, mediciones y análisis, resultados y variables críticas asociadas por cada test a realizar.....	45
Tabla 11. Cantidad de glicina-peróxido a utilizar para cada solución de lavado.....	46
Tabla 12. Condiciones y mediciones por realizar para la disolución de precipitados a la mayor concentración de cobre en el AMD y la mayor dosificación de NaSH.....	47
Tabla 13. Mediciones y análisis para pruebas de lavado de membranas.....	48
Tabla 14. Pruebas operacionales a 3 distintas soluciones de AMD y 3 distintas dosificaciones de NaSH.....	49
Tabla 15. Condiciones operacionales, mediciones y análisis, resultados y variables críticas asociadas a cada test a realizar.....	49
Tabla 16. Recuperaciones de las membranas con solución de lavado de HCl-HNO ₃	57
Tabla 17. Pruebas de disolución de precipitados de Cu a distintas soluciones de glicina-peróxido.....	58
Tabla 18. Recuperaciones de las membranas con solución de lavado de glicina-peróxido.....	59
Tabla 19. Concentraciones molares mínimas y máximas de sulfuro y metales contenidos en el AMD.....	69
Tabla 20. Pruebas exploratorias a 5 dosificaciones de NaHS y 3 concentraciones de Cu en el AMD-1.....	88
Tabla 21. Pruebas exploratorias a 5 dosificaciones de NaHS y 3 concentraciones de Cu en el AMD-2.....	88
Tabla 22. Pruebas exploratorias a 5 dosificaciones de NaHS y 3 concentraciones de Cu en el AMD-3.....	89
Tabla 23. Tamaño promedio de partícula a 5 dosificaciones de NaHS y 3 concentraciones de Cu en el AMD-1, AMD-2 y AMD-3.....	89
Tabla 24. Pruebas de presión transmembrana crítica y flux límite a 1, 2 y 3 bar para AMD-3 y 150% NaHS.....	91
Tabla 25. Datos de Flux del AMD-3 + NaHS 150% a 1, 2 y 3 Bar.....	91
Tabla 26. Flux medido para pruebas operacionales para el AMD-1 a 100%, 120% y 150% NaHS.....	94
Tabla 27. Flux medido para pruebas operacionales para el AMD-2 a 100%, 120% y 150% NaHS.....	95
Tabla 28. Flux medido para pruebas operacionales para el AMD-3 a 100%, 120% y 150% NaHS.....	96
Tabla 29. Pruebas operacionales para AMD-1 a 100%, 120% y 150% NaHS.....	98
Tabla 30. Pruebas operacionales para AMD-2 a 100%, 120% y 150% NaHS.....	99
Tabla 31. Pruebas operacionales para AMD-3 a 100%, 120% y 150% NaHS.....	100
Tabla 32. Concentraciones iniciales en [ppm] y en M para el Cu ⁺² , FeT y Mn ⁺² para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3.....	100
Tabla 33. Razones molares y factor Mg entre Mg y AL.....	101
Tabla 34. Concentraciones iniciales en [ppm]del Al ⁺³ , Mg ⁺² , FeT y Mg ⁺²	101
Tabla 35. Valores de leyes según análisis XRF y ley teórica de S.....	101
Tabla 36. Resultados de leyes de elementos precipitados a distintas dosificaciones de NaHS para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3.....	103

Índice de figuras

Figura 1. Diagrama de flujo de tratamiento del AMD usando hidróxidos.....	11
Figura 2. Diagrama de flujo de una planta de tratamiento AMD en Yinshan mediante el proceso ChemSulphide®	23
Figura 3. Comparación de curvas de formas de flujo crítico fuerte y débil.....	27
Figura 4. Curva operacional Flux-PTM típica de separación con membrana.....	28
Figura 5. Evolución del Flux respecto al tiempo en proceso de separación con membrana.....	29
Figura 6. Condiciones para la formación de azufre elemental durante la lixiviación de concentrados de sulfuros bajo los 150°C..	33
Figura 7. Efecto de la concentración de glicina en la disolución de cobre: Glicina, 1% H ₂ O ₂ , pH 11, T° ambiente, 10% densidad de pulpa.....	35
Figura 8. Efecto del % de peróxido glicina en la disolución de cobre: 0,3 M glicina, H ₂ O ₂ , pH 11, T° ambiente, 10% densidad de pulpa.	36
Figura 9. Efecto del pH de la solución lixivante en la disolución de cobre: 0,3 M glicina, 1% H ₂ O ₂ , pH, a temperatura ambiente	36
Figura 10. Sistema de microfiltración de laboratorio	43
Figura 11. Esquema del sistema de microfiltración para el tratamiento del AMD sintético. P es manómetro, F es flujómetro y T es sensor de temperatura y sensor de Eh.	44
Figura 12. Diagrama de precipitación de sulfuros modificado a 25°C.....	70
Figura 13. Diagrama de precipitación de hidróxidos modificado para Al ⁺³ a 25°C.	72
Figura 14. Diagrama de precipitación de hidróxidos modificado para Fe ⁺³ a 25°C.	73

Índice de gráficos.

Gráfico 1. % Cu precipitado vs dosificación NaHS para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3.....	50
Gráfico 2. Eh vs dosificación NaHS para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3	51
Gráfico 3. pH vs dosificación NaHS para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3.....	52
Gráfico 4. Potencial zeta vs dosificación NaHS para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3.....	53
Gráfico 5. Tamaño promedio de partícula vs dosificación NaHS para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3.....	54
Gráfico 6. Flux a 1 Bar para el AMD-3 + 150% NaHS.....	55
Gráfico 7. Flux hidráulico y Flux AMD-3 + 150% NaHS a 1 Bar, 2 Bar y 3 Bar.....	56
Gráfico 8. Flux AMD-3 + 150% NaHS a 1 Bar, 2 Bar y 3 Bar.....	56
Gráfico 9. Flux vs dosificación estequiométrica de NaHS para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3.....	60
Gráfico 10. Flux vs tiempo para el AMD-1.....	61
Gráfico 11. Flux vs tiempo para el AMD-2.....	61
Gráfico 12. Flux vs tiempo para el AMD-3.....	62
Gráfico 13. %Cu precipitado vs dosificación estequiométrica de NaHS para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3.....	62
Gráfico 14. % Cu recuperado vs dosificación estequiométrica de NaHS para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3.....	63
Gráfico 15. Eh antes de alimentar a MF vs dosificación estequiométrica de NaHS para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3.	64
Gráfico 16. pH antes de alimentar MF vs dosificación estequiométrica de NaHS para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3.	64
Gráfico 17. Ley %Cu vs dosificación estequiométrica de NaHS para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3.....	65
Gráfico 18. NTU de permeado de MF vs dosificación estequiométrica de NaHS para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3.	66
Gráfico 19. Tamaño promedio de partícula vs dosificación estequiométrica de NaHS para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3.....	67
Gráfico 20. Leyes de cationes y aniones contenidos en el precipitado vs dosificación estequiométrica de NaHS para el AMD-1.....	68
Gráfico 21. Leyes de cationes y aniones contenidos en el precipitado vs dosificación estequiométrica de NaHS para el AMD-2.....	68
Gráfico 22. Leyes de cationes y aniones contenidos en el precipitado vs dosificación estequiométrica de NaHS para el AMD-3.....	69
Gráfico 23. Factor Mg para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3.....	72
Gráfico 24. Δ entre Ley %S teórico y Ley %S XRF vs AMD.....	74

1 Introducción.

La explotación de los recursos minerales de carbón y metálicos en todo el mundo invariablemente resulta en la producción de grandes cantidades de materiales de desechos, ganga y relaves que contienen cantidades significativas de minerales sulfurados. Estos minerales de sulfuro, que incluyen esfalerita, calcopirita, galena y otros sulfuros complejos, a menudo se diseminan en pirita, que es el mineral de sulfuro más abundante en la corteza terrestre. Una vez expuestos al agua y al oxígeno a través de operaciones de minería y procesamiento de minerales, estos sulfuros se vuelven inmediatamente susceptibles a la oxidación química y bioquímica con la consiguiente producción de lixiviados cargados de metales, altamente ácidos, que generalmente se conocen como drenaje ácido de rocas (ARD, “Acid Rock Drainage”) o drenaje ácido de mina (AMD, por sus siglas en inglés “Acid Mine Drainage”) (Egiebor & Oni, 2007).

La producción de drenaje ácido de mina suele ocurrir (pero no exclusivamente) en rocas agregadas de sulfuro de hierro, residuos de rocas, relaves y en rajos abiertos y subterráneos. Aunque el proceso ocurre naturalmente, la minería puede promover la producción de AMD, simplemente incrementando la cantidad de sulfuros expuestos. Las bacterias de origen natural (típicamente del tipo *Thiobacillus Ferrooxidans*) también pueden acelerar la producción de AMD, ayudando en el rompimiento de minerales sulfurados (Akcil & Koldas, 2006).

El AMD es un problema medioambiental persistente en muchas minas activas y abandonadas de sulfuro y carbón. El AMD no tratado contamina corrientes receptoras y acuíferos, y el efecto en ellos puede ser muy dramático. En los peores casos, toda la vida acuática prácticamente desaparece, los fondos de los ríos se recubren con una capa de partículas de óxido y el pH disminuye (Gazea, Adam, & Kontopoulos, 1996) . El drenaje ácido de minas y rocas es actualmente una de las formas más generalizadas de contaminación en todo el mundo (Huisman, Schouten & Schultz, 2006). Una vez que se genera AMD, es difícil controlar el proceso y el tratamiento también implica un alto costo económico (Kefeni, Msagati, & Mamba, 2017; Herrera, et al., 2007; Skouson, et al., 1998; Johnson & Hallberg, 2005).

La industria extractiva minera es una de las actividades económicas más importantes de Chile, con una participación en torno al 9% del Producto Interno Bruto, además de constituir el 48,2% de las exportaciones totales. A nivel internacional, Chile es el primer productor de cobre del mundo con un 28% de participación equivalente en el año 2018 a 5,83 millones de toneladas métricas al año (Cochilco, 2018). La explotación y procesamiento de los recursos minerales no sólo generan una gran cantidad de minerales procesados, sino que también conlleva la generación de un gran volumen de residuos mineros. Estos centran la atención desde el punto de vista ambiental ya que, dependiendo de la constitución de estos, constituyen una fuente potencial de generación de drenaje ácido de mina (Fundación Chile , 2015).

Las técnicas utilizadas para la remediación del AMD se dividen en forma general en 2 grupos: el primer grupo comprende técnicas enfocadas a controlar la formación del AMD en la fuente de control (Egiebor & Oni, 2007), en cambio el segundo grupo son las que están dirigidas al

tratamiento del drenaje ácido resultante y que también son llamadas técnicas de control de la migración (Luptakova, et al., 2010). Las técnicas del control de la migración se pueden dividir en dos amplias categorías: tratamientos activos y pasivos (Simate & Ndlovu, 2014). Los métodos de tratamientos activos incluyen la aplicación de químicos alcalinos para precipitar metales y otras técnicas como: adsorción (Fu & Wang, 2011; Motsi, Rowson, & Simmons, 2009); intercambio iónico (Gaikwad, Sapkal, & Sapkal, 2010), y membranas de nanofiltración (Al-Zoubi, et al., 2010a; Alkhudhiri & Darwish, 2012).

En Chile la caracterización del AMD en la minería del cobre es muy variable, debido a la variabilidad mineralógica del mineral, la condición de la climatología y el área de las instalaciones (vertederos de desechos de rocas, rajos y tranques de relaves de flotación) expuestas al contacto de oxígeno y agua. Dentro de los valores más altos de especies de electrolitos encontrados en el AMD de distintas empresas mineras, están el aluminio, cobre, hierro, manganeso y sulfato (Angloamerican Sur, 2012; Perez, 2008; Andalaft, 2017; Al-Zoubi, et al., 2010a).

Actualmente en Chile para la remediación del AMD se utiliza el tratamiento activo por medio de la adición de un agente alcalino, donde se neutraliza el efluente con lechada de cal (Idesol Ingenieros S.A., 2005), precipitando en conjunto la totalidad de los metales y parte importante del sulfato. El cobre precipitado en conjunto con los hidróxidos de otros metales y con altas cantidades de sulfato de calcio, no son posibles o es muy difícil recuperarlos. Además del alto costo que demanda este tipo de proceso, genera grandes cantidades de sólidos, que deben ser depositados en algún lugar, resultando esa práctica en otra fuente de contaminación para el medio ambiente (Kalin, Fyson, & Wheeler, 2006; Tolonen, et al., 2014).

En los últimos 50 años, numerosos esfuerzos se han hecho con el fin de reducir el impacto del AMD en el medioambiente para la remoción de metales y sulfatos a través de neutralización, particularmente usando químicos industriales alcalinos (Watten, Sibrell, & Schwartz, 2005). Sin embargo, el tratamiento activo por medio de hidróxidos puede proveer una efectiva remediación del AMD, pero tiene sus desventajas ya que requieren la instalación de una planta con reactores agitados, precipitadores, clarificadores y espesadores con altos costos asociados a reactivos, operación, mantenimiento, mano de obra y a la eliminación o disposición de lodos voluminosos y cargados de metales (Gazea, Adam, & Kontopoulos, 1996; Johnson & Hallberg, 2005). Además, dado que el drenaje ácido en muchos sitios probablemente contaminará durante décadas después del desmantelamiento de la mina, debe existir un incentivo financiero para desarrollar procesos de tratamiento alternativos de bajo costo y bajo mantenimiento (Gazea, Adam, & Kontopoulos, 1996) con el fin de mantenerlos durante períodos de tiempo muy largos (Halbert, et al., 1989).

Indudablemente, la literatura ha demostrado que existe una tremenda y urgente necesidad de más estudios e innovación con el fin de desarrollar nuevas tecnologías de separación y purificación del AMD. Es claro que la mayoría de los procesos de tratamiento desarrollados hasta ahora dan lugar a nuevas corrientes de residuos y por esto, existe la necesidad, de un esfuerzo continuo para desarrollar nuevos procesos de cero residuos mediante la recuperación de agua y otros subproductos útiles y comercialmente explotables tanto del AMD como de los residuos resultantes (Simate & Ndlovu, 2014).

El actual enfoque en el tratamiento del AMD se basa en que la mayoría de los componentes del AMD son recursos valiosos (Chen, et al., 2014). En consecuencia, se ha puesto más énfasis en la recuperación y reutilización de los productos químicos valiosos. La recuperación de estos valiosos químicos desde el AMD es uno de los caminos hacia una minería sustentable y a la disminución de la contaminación ambiental. Los metales valiosos recuperados del AMD incluyen Cu, Zn, Ni y Co, al vender estos metales se podrían generar nuevos ingresos y al menos ayudar a cubrir el costo del tratamiento. Además, metales tóxicos como el As, Sb, Pb, Cd y Mn también podrían ser removidos desde el AMD (Kefeni, Msagati, & Mamba, 2017).

Una alternativa a la precipitación de metales contenidos en el AMD mediante hidróxidos o químicos alcalinos es la precipitación de metales por medio de una reacción de sulfidización. Una de las principales ventajas de usar sulfuros para la precipitación de metales es que las solubilidades de los precipitados de sulfuro metálico son dramáticamente más bajas que los precipitados de hidróxido y los precipitados de sulfuro no son anfóteros. Por lo tanto, el proceso de precipitación a través de sulfuros puede lograr un alto grado de eliminación de metales en un amplio rango de pH en comparación con la precipitación de hidróxido. Los lodos de sulfuros metálicos también exhiben mejores características de espesamiento y deshidratación que los lodos de hidróxidos metálicos (Huisman, Schouten, & Schultz, 2006; Fu & Wang, 2011). Además, es posible la extracción selectiva de metales, lo que permite la recuperación por separado de metales valiosos como cobre, níquel, cobalto y zinc y de metales no deseados como el arsénico y el antimonio. En las aplicaciones actuales, el sulfuro necesario para la precipitación se obtiene principalmente de fuentes químicas como Na_2S , NaHS , CaS , FeS y H_2S (Huisman, Schouten, & Schultz, 2006).

La precipitación selectiva a través de sulfuros depende de la composición del AMD, pero puede recuperar todos los metales como metales de sulfuro vendibles y eliminar por completo la generación y eliminación de lodos, o recuperar parcialmente los metales valiosos para reducir el costo total de gestión de lodos (Kratochvil, Ye, & López, 2015).

Por otro lado, el uso de diferentes tipos de membranas ha surgido para la recuperación selectiva de metales desde el AMD, las que han mostrado ser una gran promesa para la eliminación de metales pesados debido a su alta eficiencia, fácil operación, ahorro de espacio, reducción de la descarga de efluentes y minimización de la necesidad de agua mediante la recuperación de aguas residuales (Liu, et al., 2011). Los procesos de membrana utilizados para eliminar metales desde el drenaje ácido de mina son ultrafiltración en conjunto con ósmosis inversa, nanofiltración y electrodiálisis (Fu & Wang, 2011). Sin embargo, RO y NF son las membranas más recientemente aplicadas al tratamiento del AMD (Mulopo, 2015).

La aplicación de RO si bien ha sido establecida durante varias décadas, la aplicación directa de sistemas de RO para el tratamiento del AMD tiene un riesgo extremadamente alto de falla debido a que las propiedades de la membrana de RO son más susceptibles al bajo pH del AMD (Fu & Wang, 2011). Sin embargo algunos estudios (Nasir, Ibrahim, & Arief, 2016; Kefeni, Msagati, & Mamba, 2017), muestran una alta reducción en el ensuciamiento de las membranas, en el riesgo de fallas y en el rendimiento, mediante el pretratamiento del AMD con filtros de arena equipados con columnas adsorbentes de cenizas de arroz y cenizas volantes de carbón seguidas de una etapa UF y una etapa de RO. En cambio, según Ambiado, et al., 2017, NF comparado con RO, presenta

tasas de rechazo aceptables, alta eliminación de sulfatos, altos flux de permeado y menores costos operativos principalmente de energía, por lo que es una opción atractiva desde el punto de vista industrial. La ultrafiltración (UF) funciona a bajas presiones transmembrana para la eliminación de material disuelto y coloidal, pero al tener tamaños de poro más grandes que los iones metálicos disueltos (en forma de iones hidratados o como complejos de bajo peso molecular) del AMD, estos iones pasan fácilmente a través de las membranas de UF (Fu & Wang, 2011). Para el caso de microfiltración (MF) no existe literatura que investigue su eficacia en la separación de precipitados obtenidos por medio de una reacción de sulfidización desde el AMD.

En general, la aplicación de membranas para el tratamiento del AMD parece una tecnología prometedora, sin embargo, la mayoría de los estudios llevados a cabo se han enfocado en la separación de iones metálicos directamente desde el AMD tanto en membranas de NF y RO (Nasir, Ibrahim, & Arief, 2016; Kefeni, Msagati, & Mamba, 2017), no abordando investigar la separación de los precipitados resultantes obtenidos mediante la precipitación de metales desde el AMD por medio de una reacción de sulfidización. Adicionalmente el uso de membranas podría ayudar a solucionar los problemas operativos que poseen actualmente los clarificadores de alta densidad, disminuir la generación de lodos voluminosos (debido a la recuperación de metales), lograr la recuperación de la mayor parte del agua sin contenidos de sólidos y adicionalmente lograr un retorno económico debido a la recuperación de metales valiosos desde el AMD.

La recuperación y reutilización de recursos desde el AMD requiere una tecnología universal y adecuada. La tecnología requerida debe estar diseñada para permitir la recuperación y reutilización de los recursos y al mismo tiempo resolver el problema ambiental causado por el AMD. Además, la tecnología debe tener en cuenta que cuando se venden los recursos recuperados, no solo deben cubrir el costo del tratamiento, sino también proporcionar más beneficios (Kefeni, Msagati, & Mamba, 2017).

La alta concentración de la actividad minera en Chile (principalmente de Cobre) y los impactos ambientales propios de la actividad conllevan a grandes desafíos en cuanto a su sustentabilidad, que comprenden cómo extraer en forma eficiente los minerales de interés, minimizando los impactos al medio ambiente (Guía Metodológica sobre Drenaje Ácido en la Industria Minera, 2002). Además, se estima que en Chile se pierden alrededor de 97.500 ton/año de cobre contenidas en el AMD y distribuidas principalmente entre efluentes lixiviados, efluentes de plantas de ácido, y efluentes de refinación (Idesol Ingenieros S.A., 2005), siendo una gran oportunidad para la recuperación de este metal valioso y reducir la cantidad de desechos producidos por la generación de AMD.

Con el objetivo de captar esta oportunidad, esta tesis investigará la separación de precipitados, con enfoque en la recuperación del cobre, obtenidos desde la precipitación de metales contenidos en el AMD a través de una reacción de sulfidización y su posterior paso por membranas de filtración. El tipo de membrana de filtración que se utilizará será de MF, debido a que posee menores costos de operación y energía y presenta mayores flux de permeado en comparación a NF y RO. Además, no existen investigaciones sobre uso de MF para la recuperación de estos tipos de precipitados.

2 Objetivo.

Desarrollar un proceso de microfiltración para la recuperación de Cobre contenido en aguas ácidas de mina (AMD), basado en precipitación de sulfuros, optimizando las variables operacionales de conversión y separación de sólidos.

2.1 Objetivos específicos:

- a) Realizar pruebas exploratorias de precipitación de sulfuros de cobre y caracterización semicuantitativa de los precipitados por tamaño de partícula mediante microscopía óptica, análisis y procesamiento de imágenes, caracterización química mediante XRF y análisis de potencial Zeta a 5 distintas dosificaciones de NaHS (sulfhidrato de sodio) y 3 concentraciones de cobre en AMD.
- b) Montar y ejecutar la puesta en marcha del sistema de precipitación-microfiltración a nivel de prototipo de laboratorio.
- c) Determinar la presión transmembrana crítica y Flux límite para la membrana de microfiltración a emplear, usando la mayor concentración de cobre de los AMD sintético y la mayor dosificación de NaHS. Definir una metodología de lavado ex-situ de membranas.
- d) Determinar las condiciones operacionales óptimas del proceso usando la presión transmembrana óptima determinada en la letra c), mediante test de laboratorio, a tres concentraciones diferentes de Cu en el AMD y a tres dosificaciones de NaSH, con la finalidad de cuantificar el Cobre recuperado como sulfuros de cobre, la cantidad de sólidos retenidos, la concentración de cobre en el flujo de permeado y el flux de permeado, entre otros parámetros operacionales.

3 Estado del arte.

3.1 Drenaje ácido de Mina.

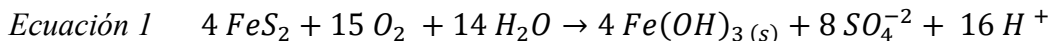
La industria de la minería de ciertos minerales, como el oro, zinc, níquel y cobre, generan residuos en sus operaciones. Uno de los residuos más problemáticos es el drenaje ácido de minas: AMD, por sus siglas en inglés “Acid Mine Drainage”, o el drenaje ácido de roca: DRA, por sus siglas en inglés “Drainage Rock Acid” (Akcil & Koldas, 2006; Simate & Ndlovu, 2014; Kefeni et al., 2017), el cual, si no se maneja, puede contaminar el agua superficial y subterránea, además de afectar la salud de las comunidades cercanas y el medio ambiente. El AMD se produce cuando los minerales que contienen sulfato están expuestos al oxígeno. El proceso, denominado oxidación de pirita (FeS_2), se acelera cuando el agua se desplaza a través y sobre las superficies de rocas portadoras de ácido que han sido expuestas como resultado de actividades mineras que perturbaron la geología subyacente (Mulopo, 2015). En particular, en la industria de la minería del cobre, la calcopirita (CuFeS_2) y la pirita (FeS_2) son los minerales más comunes presentes en las operaciones de sulfuros y minerales (Pradhan et al., 2008).

En Chile, producto de la actividad minera, se origina una amplia gama de efluentes o aguas de proceso que contienen cobre disuelto y ácido sulfúrico. Entre estas aguas se cuentan de 50 a 500 [L/s], de las llamadas "Aguas Acidas de Mina" que tienen, junto con sulfato y algunos metales, una concentración de cobre entre 0,5 y 3,0 [g/L], Y que actualmente se vierten en ríos, situación ambientalmente indeseable. El tratamiento estándar consiste en agregar lechada de cal a las aguas, con lo cual precipitan, en conjunto, la totalidad de los metales y parte importante del sulfato. En consecuencia, el cobre contenido, de 789 a 47.336 [ton/año] es retenido junto con 105 hidróxidos de otros metales y con altas cantidades de sulfato de calcio, resultando prácticamente imposible su recuperación. Si bien este proceso da cumplimiento a la norma ambiental, significa un alto costo tanto por la inversión requerida como por el consumo de reactivos y el depósito de los sólidos generados (Idesol Ingenieros S.A., 2005).

El AMD se caracteriza por una alta acidez (pH 2–4), una alta concentración de sulfatos 1–20 [g/L] y altas concentraciones de metales pesados y otros elementos tóxicos como Fe, Mn, Al, Cu, Ca, Pb, Mg, Na y Ni (Angloamerican Sur, 2012; Perez, 2008; Andalaft, 2017; Al-Zoubi, H. et al., 2010a).

3.1.1 Oxidación de la pirita (FeS_2).

La ecuación química de la producción de AMD a partir de pirita se muestra en la Ecuación 1.

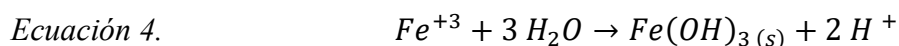
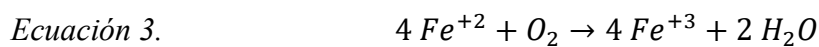
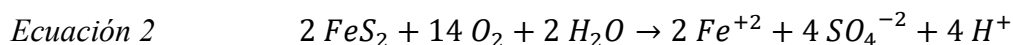


El Fe^{+2} disuelto, SO_4^{-2} y H^+ representan el aumento en el total de sólidos disueltos y acidez del agua. Una vez iniciada la secuencia, se establece un ciclo de auto-aceleración en el que el Fe^{+2} se oxida con oxígeno,

Ecuación 3 a Fe^{+3} , que posteriormente se reduce con pirita. A valores de pH entre 2,3 y 3,5, los precipitados de hierro férrico, como el $Fe(OH)_3$, dejan poco Fe^{+3} en solución, el que se podría usar para oxidar pirita adicional mientras que simultáneamente se reduce el pH. Una combinación de la Ecuación 2,

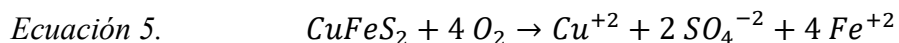
Ecuación 3 y

Ecuación 4 nos da la Ecuación 1, que representa la precipitación eventual de $Fe(OH)_3$ y la producción de ion sulfato en una solución ácida (Al-Zoubi, et al., 2010b).

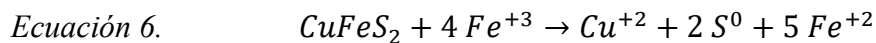


3.1.2 Oxidación de la Calcopirita ($CuFeS_2$).

La completa oxidación de la calcopirita sin la producción de ácido (Ecuación 5) puede ser escrita como (Simate & Ndlovu, 2014):



La oxidación de la calcopirita en presencia de iones férricos bajo condiciones ácidas (Ecuación 6) puede ser expresada como (Simate & Ndlovu, 2014):



3.2 Tipos de tratamiento del drenaje ácido de mina.

Existen varios métodos para el tratamiento del AMD, dependiendo del volumen del efluente, el tipo y la concentración de contaminantes presentes. Un tratamiento efectivo es capaz de generar agua de pH neutro y baja acidez, reducir los niveles de sulfatos, hierro y otros metales presentes hasta límites ambientales. Para ser atractivo, este proceso debe ser de bajo costo, fácil de instalar y

mantener, y producir cantidades limitadas de subproductos sólidos (Gazea, Adam, & Kontopoulos, 1996).

Las técnicas para el tratamiento de AMD se pueden dividir en forma general en dos grupos: el primer grupo comprende técnicas dirigidas a controlar la formación del AMD en el control de la fuente (Egiebor & Oni, 2007), y el segundo grupo son aquellos dirigidos al tratamiento del drenaje resultante, también llamadas técnicas de control de la migración (Luptakova, et al., 2010).

3.2.1 Control de la fuente del AMD.

Las técnicas de control de la fuente están dirigidas a controlar la formación del AMD en la fuente. Ya que la oxidación de la pirita es impulsada por el O₂, agua y microorganismos (p. Ej., Bacterias oxidantes del hierro), la formación de AMD podría limitarse al excluir cualquiera de estos tres componentes. Basados en este concepto, se han desarrollado muchos métodos que evitan la formación del AMD al inhibir la oxidación de la pirita (Park, et al., 2019; Kuyucak, 2002)

Se han propuesto varios métodos de control: remover el agua mediante bombeo antes de que entre en contacto con la pirita y así minimizar la formación de productos ácidos (Simate & Ndlovu, 2014), desvío de superficie, desvío del agua superficial que fluye hacia el sitio de contaminación; prevención de infiltración de aguas subterráneas en el sitio de contaminación; prevención de la filtración de agua hidrológica en las áreas afectadas; deposición controlada de residuos generados por el AMD (Akcil & Koldas, 2006); recubrimiento de superficies de sulfuro, control de actividad bacteriana, control de temperatura, limitación de la infiltración gaseosa de oxígeno y mezcla de materiales ácidos y básicos (Egiebor & Oni, 2007; Kuyucak, 2002) .

A pesar de los muchos años de investigación, los intentos de prevenir la generación de AMD han demostrado ser extremadamente difíciles (Dinardo, et al., 1991). Por lo tanto, debido a las dificultades prácticas involucradas en la prevención de la formación de AMD en las fuentes, los controles de migración contrariamente han sido las principales medidas para el control AMD (Johnson & Hallberg, 2005; Asef, 2012).

3.2.2 Control de la migración del AMD mediante tecnologías de remediación.

Las técnicas de control de la migración están dirigidas al tratamiento del drenaje resultante. Estas técnicas se pueden dividir en dos grandes categorías: tratamientos activos y pasivos (Simate & Ndlovu, 2014).

El tratamiento activo se refiere al proceso de monitoreo basado en fuentes externas de energía utilizando la infraestructura disponible y la ingeniería del sistema, como la aireación,

neutralización, precipitación química, procesos de membrana, intercambio iónico y eliminación de sulfato biológico. El tratamiento pasivo es un proceso con un mínimo esfuerzo humano tanto en operaciones como en mantenimiento. Aprovecha los procesos químicos y biológicos naturales que mejoran las condiciones del agua contaminada (Nasir, Ibrahim, & Arief, 2016).

La elección de las opciones de tratamiento del AMD está dictada por una serie de factores ambientales y económicos, así como de la composición y del pH del AMD. En general, no existe una tecnología universal para el tratamiento del AMD, ya que la composición del AMD difiere según sus fuentes, la elección del tratamiento del AMD y los desechos producidos durante el tratamiento del AMD también difieren. Actualmente, el interés de reducir el costo del tratamiento motiva a los investigadores a buscar opciones de tratamiento de bajo costo para el tratamiento del AMD (Kefeni, Msagati, & Mamba, 2017).

El tratamiento activo es más apropiado para usarse en minas en operación donde se necesita la remediación rápida de enormes cantidades de agua, el tratamiento pasivo es una solución más realista cuando la remediación del AMD debe lograrse en sitios mineros abandonados donde la ausencia de una entidad responsable y la ubicación remota requiere el uso de una opción de tratamiento duradero, de bajo costo y ambientalmente sostenible sin requisitos de energía artificial (the PIRAMID-Consortium, 2003).

Dentro de la variedad de hidróxidos para precipitar metales de las aguas residuales, según el bajo costo y la facilidad de manejo, la cal y el carbonato de calcio son la opción preferida que se ha empleado ampliamente durante muchos años para el tratamiento de aguas ácidas y que son utilizados en la precipitación de hidróxido en entornos industriales (Baltpurvins, et al., 1997; Egiebor & Oni, 2007), sin embargo conduce a la creación de desechos secundarios inestables, mientras que los enfoques pasivos están plagados de problemas hidráulicos, particularmente la obstrucción debido a la precipitación de metales que interfieren con las actividades biológicas y microbiológicas (Kalin, Fyson, & Wheeler, 2006).

Los resultados del análisis detallado de la evaluación del ciclo de vida de cinco enfoques pasivos y dos activos de tratamiento del AMD realizados en una importante mina de carbón en Nueva Zelanda también confirmaron un hecho similar, de que la opción de tratamiento activo tiene mayores impactos de evaluación del ciclo de vida en comparación con los enfoques de tratamiento pasivo (Hengen, Squillace, & Stone, 2014). Esto se debe principalmente a los costosos reactivos químicos utilizados y a la frecuente necesidad de energía durante el tiempo de tratamiento. En general, la principal distinción entre las dos opciones de tratamiento es la aplicación de insumos químicos continuos para la neutralización del AMD en el caso del tratamiento activo, mientras que no se requieren insumos químicos continuos en el tratamiento pasivo, pero se utilizan procesos químicos y biológicos naturales para limpiar el AMD (Kefeni, Msagati, & Mamba, 2017).

3.2.2.1 Tratamiento activo del AMD.

La estrategia de remediación más efectiva, versátil y ampliamente utilizada para el manejo del AMD generado a partir de minas de sulfuro es la neutralización química (Coulton, et al., 2003b). Esto se debe a que la neutralización química puede modificarse fácilmente para tratar un AMD específico, simplemente cambiando el tipo de neutralizador utilizado y/o su dosis (Park, et al., 2019). Normalmente la precipitación química es usada para tratar altas concentraciones de metales pesados en las aguas residuales industriales y no es efectiva cuando las concentraciones de metales son bajas. (Fu & Wang, 2011).

En el proceso de precipitación, los productos químicos reaccionan con iones de metales pesados contenidos en el AMD para formar precipitados insolubles. Los precipitados que se forman pueden separarse del agua por sedimentación o filtración. El agua tratada decantada se descarga o reutiliza según los requerimientos. El proceso de precipitación química convencional incluye precipitación de hidróxidos y precipitación de sulfuros (Fu & Wang, 2011).

La adición de un material alcalino al AMD elevará su pH, acelerará la tasa de oxidación química del hierro ferroso (para lo cual también es necesaria la aireación activa o la adición de un agente oxidante químico como el peróxido de hidrógeno) lo que provoca que muchos de los metales presentes en solución precipiten como hidróxidos y carbonatos. El resultado es la producción de un lodo rico en hierro que también puede contener otros metales, dependiendo de la química del AMD (Johnson & Hallberg, 2005).

Los reactivos químicos industriales alcalinos más populares que normalmente son usados para la neutralización del AMD incluyen: carbonato de calcio (CaCO_3), hidróxido de calcio (Ca(OH)_2), carbonato de sodio (NaCO_3), soda caustica (NaOH), hidróxido de amonio (NH_4OH), hidróxido de magnesio (Mg(OH)_2) y óxido de calcio (CaO) (Watten, Sibrell, & Schwartz, 2005). También son usados otros materiales no convencionales como: cenizas, bentonita, caolinita, cal gastada y cemento (Potgieter-Vermaak, et al., 2006). Estos varían en costo y eficiencia (Johnson & Hallberg, 2005).

En una planta de tratamiento convencional, cal hidratada es adicionada al AMD como se muestra en la Figura 1. El efluente es aireado, y floculante es agregado para llevar los precipitados del lodo al fondo del sedimentador. El contenido de sólidos en el lodo se encuentra entre los valores del 2% al 7% aproximadamente, pero en espesadores de alta densidad se recicla el lodo con el fin de utilizar eficientemente la cal y los reactivos de floculación y así lograr densidades del 30% o más (Fu & Wang, 2011). Todos los lodos contienen carbonato de calcio (CaCO_3) y desde sedimentadores de alta densidad estos lodos también poseen altos contenidos de sulfato de calcio (Kalin, Fyson, & Wheeler, 2006). La reducción de sulfatos por medio de cal desde el AMD está fuertemente limitada, ya que el sulfato de calcio al estar hidratado se convierte en yeso, el que tiene una solubilidad de aproximadamente 1.500 [mg/L] (Lens, et al., 2002), por lo tanto, es imposible lograr una reducción del sulfato por debajo de los 1.500 [mg/L] y solo podría ser posible mediante la aplicación de tecnologías costosas como la ósmosis inversa o el intercambio iónico generando igualmente grandes volúmenes de desechos líquidos y que generalmente crean costos adicionales de tratamiento y eliminación (Hydrometrics, Inc., 2001).

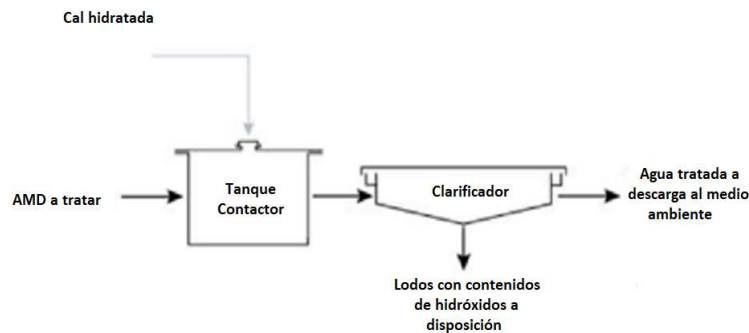


Figura 1. Diagrama de flujo de tratamiento del AMD usando hidróxidos (Kratochvil, Ye, & Lopez, 2015).

Gran cantidad de lodo es producido con altos contenidos de agua (Tolonen, et al., 2014; Ledin & Pedersen, 1996; Fu & Wang, 2011), lo que presenta un problema operativo adicional importante (Halbert, et al., 1989), ya que, debe disponerse en vertederos que ocupan grandes extensiones de tierra (McDonald, Webb, & Musgrave, 2006; Kongsricharoern & Polprasert, 1995). Además, el lodo no tiene valor económico debido a la dificultad de recuperar los metales desde los residuos (Chen, et al., 2014). La disposición de estos lodos también es costosa lo que puede implicar eclipsar los costos operativos de una planta de tratamiento de AMD y hacer que el proceso no sea sostenible (Herrera, et al., 2007).

La mayoría de estos productos químicos se producen comercialmente y son bastante costosos (Tolonen, et al., 2014). Además los tratamientos activos requieren la instalación de una planta con reactores agitados, precipitadores, clarificadores y espesadores con altos costos asociados a reactivos, operación, mantenimiento, mano de obra y eliminación de lodos cargados de metales (Gazea, Adam, & Kontopoulos, 1996) ya que se debe mantener un sistema de tratamiento efectivo durante períodos de tiempo muy largos (Halbert, et al., 1989). Dado que el drenaje ácido en muchos sitios probablemente contaminará durante décadas después del desmantelamiento de la mina, existe un incentivo financiero para desarrollar procesos de tratamiento alternativos de bajo costo y bajo mantenimiento (Gazea, Adam, & Kontopoulos, 1996).

Por otro lado, la precipitación de metales por medio de una reacción de sulfidización es un proceso que se ha estudiado y aplicado en el tratamiento hidrometalúrgico de minerales y efluentes. (Wang, et al., 2013; Idesol Ingenieros S.A., 2005; Huisman, Schouten, & Schultz, 2006; Fu & Wang, 2011; Wang, Hung, & Shammas, 2009; Lewis, 2010). Aunque la precipitación por hidróxidos es usada ampliamente en la industria para la remoción de metales, la precipitación a través de sulfuros tiene algunas ventajas: menor solubilidad de los precipitados de sulfuros metálicos, potencial para la eliminación selectiva de metales, velocidades de reacción rápidas, mejores propiedades de sedimentación y el potencial de venta de precipitados de sulfuro en fundiciones. Sin embargo, la precipitación de sulfuros no se usa tan ampliamente como podría ser debido a que se considera que la dosificación de sulfuros es difícil de controlar (debido a la muy baja solubilidad de los sulfuros metálicos y, por lo tanto, a la sensibilidad del proceso a la dosificación) y aunque la precipitación

por sulfuros posee mejores propiedades de sedimentación que la precipitación por hidróxidos todavía no es lo suficiente buena para lograr una alta eficiencia en los procesos de clarificación/separación de precipitados y finalmente a las preocupaciones sobre la toxicidad y corrosividad del uso en exceso de sulfuros (Veeken et al., 2003a).

La precipitación a través de sulfuros puede realizarse utilizando fuentes de sulfuro sólidas (FeS, CaS), acuosas (Na₂S, NaHS, NH₄S) o gaseosas (H₂S) (Lewis, 2010). Dado que la mayoría de los metales básicos en solución ácida precipitan en contacto con sulfuros, el AMD tratado con sulfuro de hidrógeno (H₂S) o sulfhidrato de sodio (NaHS) produciría un efluente libre de metales básicos (Wang, et al., 2013).

Debido a la naturaleza y características del AMD, no se puede tener una solución de tratamiento en el corto plazo o por medio de un solo proceso. Se necesita integrar distintos métodos o procesos de tratamiento del AMD con el fin de tener un manejo sostenible de este (Nasir, Ibrahim, & Arief, 2016). Queda mucho trabajo por hacer para optimizar el proceso de neutralización y minimizar las consecuencias ambientales a largo plazo (Zinck, 2004).

- **Adición de óxido de calcio (Ca).**

En un sistema de tratamiento convencional, se añaden materiales alcalinos y otros productos químicos al AMD para neutralizarlo y mejorar la precipitación de hidróxidos. Un material alcalino preferido es la cal viva o CaO, que forma hidróxido de calcio en presencia de agua según la Ecuación 7.



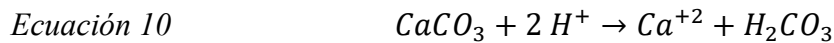
Seguido de la disolución de hidróxido de calcio, el pH se incrementa (Ecuación 8) y los iones metálicos precipitan como hidróxidos como se muestra para el cobre en la Ecuación 9.



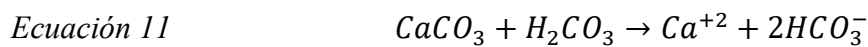
- **Adición de carbonato de calcio (CaCO₃).**

Carbonato de calcio, es uno de los más económicos y comunes agentes neutralizantes, ha sido ampliamente utilizado durante muchos años para el tratamiento de aguas ácidas (Egiebor & Oni,

2007). El carbonato de calcio se disuelve y produce alcalinidad de calcio y bicarbonato, este último neutraliza la acidez y amortigua el pH. La solubilidad del carbonato de calcio depende del pH, la temperatura y la concentración de CO₂. Más específicamente, cuando el AMD con pH <6,4, entra en contacto con el carbonato de calcio, el carbonato de calcio reacciona de acuerdo con la Ecuación 10 (Nairn, Hedin, & Watzlaf, 1992):



El CO₂ disuelto, convencionalmente conocido como H₂CO₃, es un ácido débil y continúa reaccionando con el carbonato de calcio, produciendo alcalinidad de calcio y bicarbonato que está disponible para las reacciones de neutralización de ácido según la Ecuación 11 (Nairn, Hedin, & Watzlaf, 1992).



La efectividad de este tratamiento se reduce prácticamente a los casos en que el afluente contiene cantidades apreciables de hierro ferroso y entra en contacto con carbonato de calcio en un entorno oxidante. En este caso, el carbonato de calcio se recubre rápidamente con precipitados de hidróxido férrico, la velocidad de disolución disminuye y la producción de alcalinidad prácticamente cesa (United States Environmental Protection Agency Design Manual, 1983).

Sin embargo, el uso carbonato de calcio se ha abandonado en la mayoría de los sistemas de tratamiento químico debido a la formación de oxihidróxidos férricos que recubren el carbonato de calcio en entornos oxidantes y eliminan cualquier capacidad neutralizante adicional (Postgate, 1984). Wentzler & Aplan, 1992 y Egiebor & Oni, 2007 también reportaron que el hidróxido de hierro y el sulfato de calcio se acumulan en la superficie del carbonato de calcio inhibiendo nuevas reacciones de neutralización. Además, se observa que la velocidad de la reacción de neutralización disminuye drásticamente con el aumento del pH, por lo que el carbonato de calcio no es muy útil a pH sobre 5. Aunque es atractivo económicamente, siempre se debe considerar una superficie fresca de carbonato de calcio para que la neutralización del drenaje ácido de mina ocurra.

- **Precipitación basada en sulfuros.**

Una de las mejores tecnologías disponibles para la eliminación de metales del agua es en la forma de sulfuros metálicos (Huisman, Schouten, & Schultz, 2006). Una de las principales ventajas de usar sulfuros para la precipitación de metales es que las solubilidades de los precipitados de sulfuro metálico son dramáticamente más bajas que los precipitados de hidróxido y los precipitados de sulfuro no son anfóteros. Por lo tanto, el proceso de precipitación a través de sulfuros puede lograr un alto grado de eliminación de metales en un amplio rango de pH en comparación con la precipitación de hidróxido. Los lodos de sulfuros metálicos también exhiben mejores

características de espesamiento y deshidratación que los lodos de hidróxidos metálicos (Huisman, Schouten, & Schultz, 2006; Fu & Wang, 2011).

NaSH en los procesos de tratamiento de aguas residuales se usa como un precipitador de sulfuro para eliminar mercurio, cromo, cobre, plomo, níquel, zinc y arsénico junto con muchos hidrocarburos clorados (Wang, Hung, & Shammass, 2009). Ayuda en la eliminación de metales en un amplio rango de pH, la reacción general se muestra en la Ecuación 12 (Fu & Wang, 2011).



El NaHS introducido existe como H_2S , HS^- y S^{-2} en la solución mostrada en la Ecuación 13 y Ecuación 14 (Wang, et al., 2013). Los equilibrios termodinámicos involucrados en la precipitación de sulfuro metálico se pueden expresar en la Ecuación 15 y Ecuación 16 (Lewis, 2010):



El proceso de precipitación a través de sulfuros genera volúmenes de lodo de 6 a 10 veces menor y elimina metales tóxicos a un nivel de 0,01 al [ppm] en comparación con la neutralización con reactivos químicos alcalinos. Además, es posible la extracción selectiva de metales, lo que permite la recuperación por separado de metales valiosos como cobre, níquel, cobalto y zinc y de metales no deseados como el arsénico y el antimonio (Huisman, Schouten y Schultz, 2006). También se ha demostrado que la precipitación de metales divalentes en base de sulfuro reduce en gran medida los costos del ciclo de vida y la generación de desechos para el tratamiento del drenaje ácido de roca (ARD) en los sitios mineros (Kratochvil, Ye, & Lopez, 2015)

Sin embargo, el alto costo del reactivo (NaHS o H_2S gaseoso) y los aspectos de seguridad a menudo son restrictivos (Huisman, Schouten y Schultz, 2006). Como es sabido, los iones de metales pesados a menudo en condiciones ácidas y los precipitados de sulfuro en condiciones ácidas pueden provocar gases tóxicos de H_2S . Es esencial que este proceso de precipitación se realice en un medio neutro o básico. Además, la precipitación de sulfuro metálico tiende a formar precipitados coloidales que causan algunos problemas de separación en los procesos de sedimentación o filtración (Fu & Wang, 2011). El uso de NaHS como agente sulfidizante es más adecuado que el H_2S por razones de seguridad. Además, el NaHS es más fácil de manejar en aplicaciones prácticas que el sulfuro biogénico (Wang, et al., 2013).

A pesar de las objeciones contra el uso de sulfuros, la aplicación de medidas de seguridad adecuadas y el uso de materiales modernos de construcción resistentes a la corrosión (plásticos) eliminan estas desventajas. La precipitación con sulfuros sería el método elegido para el tratamiento del AMD, si el alto costo de transportar, almacenar o producir sulfuro en el sitio (como NaHS o H₂S) no hubiera obstaculizado su aplicación generalizada en la industria del metal y la minería. En las aplicaciones actuales para la eliminación de metales pesados a través de sulfuros, el sulfuro necesario para la precipitación se obtiene principalmente de fuentes químicas como Na₂S, NaHS, CaS, FeS y H₂S (Huisman, Schouten, & Schultz, 2006).

Precipitación de sulfuros de cobre: el cobre es uno de los metales difíciles de estudiar debido a su capacidad para reducir las soluciones sulfídicas. En consecuencia, forma una gama de complejos de bisulfuro, sulfuro y polisulfuro que pueden ser de tipo mixto, así como complejos mononucleares y multinucleares (Lewis, 2010). Patrick, et al., 1997 detallaron la naturaleza compleja del sistema Cu-S, dando una tabla de composiciones estables, metaestables e intermedias que se producen entre el mineral Cu₂S (calcocita) y CuS (covelita) (Lewis, 2010). Las especies de sulfuro de metal pueden estar presentes como complejos de sulfuro de metal (especies disueltas); nanoclusters (en el rango de 2–10 [nm]); partículas demasiado pequeñas (exhibiendo estructura cristalina); o coloides (partículas pequeñas en el rango de 1 [nm] –1 [µm]) que se forman en soluciones sobresaturadas (Sukola, Wang, & Tessier, 2005).

Mokone, van Hille & Lewis, 2010, muestran resultados para la precipitación de cobre a diferentes concentraciones molares de metal a sulfuro y valores de pH. Los resultados muestran que la precipitación de cobre aumenta a medida que aumenta la cantidad de sulfuro adicionado. Además, en el sistema de sulfuro de cobre, la presencia de un exceso de sulfuro da como resultado un gran aumento en el número de partículas y en el área superficial total pero una disminución en el tamaño de las partículas. Las partículas de sulfuro de cobre producidas bajo las condiciones de una relación molar de metal a sulfuro mayor tienen características de sedimentación relativamente buenas, tanto en términos de velocidad de sedimentación como de volumen de lodo (Mokone, van Hille, & Lewis, 2010).

Kolthoff y Moltzau, 1935, observaron que los sulfuros metálicos adsorbían fuertemente H₂S, HS⁻ y S²⁻. Mokone, van Hille & Lewis, 2010, han demostrado que la sobresaturación, resultante de los cambios en la relación molar de metal a sulfuro y el pH, tiene un efecto significativo sobre la cantidad de iones de cobre precipitados en la solución. Los resultados también muestran que el potencial zeta obtenido es sustancialmente más negativo que el producido en ausencia de un exceso de sulfuro. Esto sugiere una situación en la que la alta sobresaturación con sulfuro resulta en la nucleación rápida de un gran número de partículas pequeñas, seguido de la adsorción de un exceso de sulfuro en la superficie de la partícula, impartiendo la carga negativa. La carga superficial negativa suprimió la agregación de las partículas primarias, dando como resultado un tamaño medio de partícula sustancialmente menor. Las pequeñas partículas altamente cargadas se estabilizan en suspensión, lo que resulta en deficientes características de sedimentación que se obtienen cuando el proceso de precipitación con sulfuro de cobre se realiza en presencia de un exceso de sulfuro a pH 6. Cuando el proceso se realiza utilizando valores de pH menores a 6, con exceso de sulfuro presente en la solución, el potencial zeta se vuelve menos negativo y se reduce la supresión de la agregación. Como resultado, el tamaño de partícula aumenta más de 20 veces,

mientras que el número de partículas en suspensión disminuye y las características de sedimentación de los precipitados formados mejoran (Mokone, van Hille & Lewis, 2010)

Al-Tarazi et al., 2005 llevaron a cabo precipitaciones con soluciones de cobre en un reactor de burbujas con H_2S . El tamaño promedio de las partículas producidas apenas variaba con la concentración de iones de cobre. Basado en la diferencia de solubilidad de ZnS y CuS (CuS es mucho menos soluble), se esperaban partículas mucho más pequeñas para el cobre. Sin embargo, se encuentra que las partículas de sulfuro de cobre eran activas en la superficie y se agrupaban en la interfaz gas-líquido, formando agregados del orden de 10-15[μm] (Lewis, 2010). Sampaio et al., 2008 llevaron a cabo la precipitación selectiva de cobre de una solución mixta de sulfato de cobre y zinc en un reactor con agitación continua. Se descubre que la recuperación y la pureza del cobre eran casi del 100%, y que el cobre precipita como covelina altamente cristalina (CuS). El tamaño de partículas de CuS precipitado es de 36 [μm]. Si se deja que se asiente, el tamaño aumenta a 180 [μm]. Los niveles de sobresaturación más bajos se correlacionan con tamaños de partículas más grandes. Sorprendentemente, el análisis de difracción de rayos X (DRX) identifica a los precipitados como estructuras altamente cristalinas, con el cobre precipitando como covelina (CuS) y zinc como esfalerita (ZnS) (Lewis, 2010).

La dosificación de $NaHS$ para la sulfuración de Cu no se puede predecir simplemente mediante un cálculo teórico. Se necesita experimentación real (Wang, et al., 2013).

3.2.2.2 *Tratamientos pasivos del AMD.*

Los sistemas de tratamiento pasivo proporcionan un entorno controlado en el que pueden ocurrir reacciones químicas y biológicas naturales que ayudan en el tratamiento del drenaje ácido de minas (Pennsylvania Department of Environmental Protection, 1999). La base de los tratamientos pasivos es la biorremediación del AMD y se deriva de la capacidad de algunos microorganismos para generar alcalinidad e inmovilizar metales, invirtiendo esencialmente las reacciones responsables de la génesis del AMD (Johnson & Hallberg, 2002). Los procesos microbiológicos que generan alcalinidad son en su mayoría procesos reductores e incluyen desnitrificación, metanogénesis, reducción de sulfato y reducción de hierro y manganeso. La amonificación (la producción de amonio a partir de compuestos orgánicos que contienen nitrógeno) también es un proceso generador de álcali (Johnson & Hallberg, 2005).

Existen varios tipos de sistemas de tratamiento pasivo: humedales aeróbicos, humedales anaeróbicos o de compost, humedales de flujo vertical, piscinas de tratamiento de AMD, biorreactores y barreras reactivas permeables se han aplicado ampliamente. Algunos sistemas pasivos utilizan la disolución de carbonato de calcio en piscinas o canales para neutralizar el AMD. Por lo general, incorporan drenajes de carbonato de calcio anóxicos, piscinas o canales abiertos de (Skouson, et al., 1998). Estos sistemas funcionan bien durante algunos años, pero inevitablemente el carbonato de calcio es recubierto por hidróxidos de Fe y Al (Ziemkiewicz, Skousen, & Simmons, 2003)

La opción de tratamiento pasivo para el AMD es más apropiada en minas abandonadas que en minas activas donde el AMD posee un flujo continuo, ya que posee bajos costos operativos y de mantenimiento (Kefeni, Msagati, & Mamba, 2017). En términos relativos, los métodos pasivos de tratamiento son mucho más baratos que los activos. Los desechos producidos son más densos, menos voluminosos y más estables en comparación con el lodo producido durante el tratamiento químico (Neculita, Zagury, & Bussiére, 2007).

Sin embargo, hay varios inconvenientes, que limitan su uso en las industrias mineras modernas. Por ejemplo, los tratamientos pasivos generalmente son menos efectivos que los métodos activos y requieren un tiempo de proceso más largo para que la remediación del AMD sea efectiva (Lakovleva, et al., 2015). A menudo son relativamente costosos de instalar y pueden requerir más superficie de la disponible o de la que sea adecuada, su rendimiento es menos predecible que los sistemas de tratamiento químico, el destino a largo plazo y la estabilidad de los depósitos que se acumulan en ellos son inciertos (Johnson & Hallberg, 2002), además están plagados de problemas hidráulicos, particularmente de obstrucción debido a la precipitación de metales que interfiere con la actividad biológica y microbiológica (Kalin, Fyson y Wheeler, 2006).

La elección del tratamiento pasivo para remediar el AMD depende de la capacidad del sistema en cuanto a la producción de alcalinidad y de su eficiencia en la eliminación de metales (Kefeni, Msagati, & Mamba, 2017). La opción de tratamiento pasivo se considera una alternativa económica al tratamiento activo porque no requiere insumos químicos continuos y también es propensa a un alto costo de eliminación de lodos. Hasta el momento, solo los humedales construidos y los biorreactores de compost se han utilizado en sistemas de tratamiento a gran escala (Johnson & Hallberg, 2005)

- **Humedales aeróbicos.**

Los sistemas de humedales artificiales/construidos buscan emular las propiedades de los humedales naturales en un entorno, que puede ser controlado y manipulado. Las tasas de carga y la eficiencia de remoción de la mayoría de los metales son generalmente mayores en los humedales artificiales que en los humedales naturales. Los humedales aeróbicos también requieren aguas netas alcalinas que pueden amortiguar un aumento en los iones de hidrógeno liberados por las reacciones de hidrólisis metálica (Costello, 2003). Estos sistemas se basan en varios procesos básicos para purificar las aguas residuales contaminadas: la absorción de nutrientes por las plantas; degradación bacteriana y oxidación de contaminantes; sedimentación y adsorción de partículas y sustancias disueltas de los residuos en sustratos (Sheoran & Sheoran, 2005). Cuando el hierro y el aluminio son los principales contaminantes, la adición alcalina seguida de una piscina de sedimentación aeróbica se usa a menudo para precipitar metales y elevar el pH. Los humedales se han convertido en una opción favorable en comparación con otros métodos de tratamiento debido a que el humedal es relativamente autosuficiente una vez establecido, además los humedales son más baratos que los sistemas de tratamiento activos (Sheoran & Sheoran, 2005).

- **Humedales anaeróbicos/ Bio-reactores compost.**

Los humedales anaeróbicos generalmente van acompañados de alguna forma de biorreactor o adición química para controlar el pH y la alcalinidad. Los biorreactores pasivos se definen como zanjas y fosas revestidas que contienen una mezcla de materia orgánica y/o agente alcalino. Algunos ejemplos de rellenos de biorreactores incluyen compost, adoquines, desechos de animales, desechos de procesamiento de alimentos y subyacentes con grava de carbonato de calcio. El agua se filtra a través del compost y se convierte en un ambiente anaeróbico y los metales precipitan como sulfuros (Ford, 2003). El propósito de los biorreactores es ajustar el pH en el AMD y dar preferencia al microorganismo deseado (Costello, 2003; Johnson & Hallberg, 2005). La aplicación más común de los humedales para AMD es por medio de bacterias reductoras de sulfatos bajo condiciones anaeróbicas y como resultado de las necesidades metabólicas de las bacterias, metales son precipitados como sulfuros (Costello, 2003).

- **Drenajes anóxicos con carbonato de calcio (ALD: “Anoxic limestone drains”).**

El objetivo de estos sistemas es agregar álcali al AMD mientras se mantiene el hierro en su forma reducida para evitar la oxidación del hierro ferroso y la precipitación de hidróxido férrico en el carbonato de calcio ("armadura"), que de otro modo reduce severamente la efectividad del agente neutralizante (Kleinmann, Hedin, & Nairn, 1998). En un ALD, el agua de la mina está restringida a fluir a través de un lecho de grava de carbonato de calcio (piedra caliza) dentro de un drenaje que es impermeable al aire y al agua (generalmente construido con un revestimiento de fondo de plástico y una cubierta de arcilla). Aunque los drenajes de piedra caliza anóxica producen alcalinidad a un costo menor que los humedales de compost construidos, no son adecuados para tratar todos los AMD (Johnson & Hallberg, 2005). Los ALD generalmente se usan como un componente en un sistema de tratamiento pasivo, en asociación con humedales aeróbicos y/o de compost, que han reportado drásticas mejoras en la calidad de los sistemas de drenaje de aguas (Sheoran & Sheoran, 2005).

- **Barreras reactivas permeables.**

El uso de bacterias reductoras de sulfato en barreras reactivas permeables es una técnica alternativa para remediar el drenaje ácido de minas. Las barreras reactivas permeables se instalan en la ruta de la migración del drenaje ácido de mina, excavando material del acuífero y reemplazándolo con un material reactivo permeable. Estas barreras están diseñadas para eliminar el Fe^{+2} disuelto y otros metales desde corrientes que fluyen e impactan el agua subterránea, a través de la reducción biológica de sulfato mejorada y de la precipitación de sulfuro de metal (Waybrant, Ptacek, & Blowes, 2002).

- **Bio-reactores oxidantes de hierro.**

Los biorreactores utilizan inoculantes de bacterias reductoras de sulfato (SRB: sulphate-reducing bacteria) para tratar los efluentes tanto in situ (Gusek, 2004) como ex situ (Adams, et al., 2004).

Dichos sistemas tratan los efluentes y capturan metales de grado comercial, explotando la capacidad del AMD para movilizar metales. El valor de los metales resultantes hace que estos sistemas sean más económicos que las plantas de tratamiento convencionales (Adams, et al., 2004).

3.3 Recuperación de metales desde el drenaje ácido de mina.

Muchos procesos tradicionales para el tratamiento del agua ácida de mina generalmente dan lugar a nuevas corrientes de desechos que requieren un tratamiento o eliminación adicional. Estos residuos y emisiones contienen los elementos y compuestos eliminados y los aditivos/reactivos dosificados durante los procesos de tratamiento del AMD. Estas corrientes pueden estar en forma de lodo, salmueras y medios o emisiones gastadas. Además del hierro (20-30%), el lodo producido también contiene cientos de elementos tóxicos en [ppm] como el arsénico, cadmio, cromo, cobre, manganeso, níquel y plomo, por lo tanto, deben ser tratados como residuos peligrosos (Simate & Ndlovu, 2014).

Sin embargo, el manejo de estos residuos es bastante desafiante y generalmente requiere una cuidadosa consideración y planificación. Por lo que se ha producido un cambio de paradigma en el procesamiento de los componentes peligrosos del AMD y ha tomado relevancia la gestión de los residuos derivados de los procesos de remediación. Ahora no solo se trata de neutralizar el AMD, sino que también del desarrollo de procesos que generen residuos cercanos a cero mediante la recuperación de agua y otros subproductos útiles y comercialmente explotables tanto del AMD como de los residuos resultantes (Simate & Ndlovu, 2014).

En los tratamientos recientes del AMD, la mayoría de los componentes del AMD se consideran recursos valiosos (Chen, et al., 2014). En consecuencia, se ha puesto más énfasis en la recuperación y reutilización de los productos químicos valiosos. La recuperación de estos valiosos químicos desde el AMD es uno de los caminos hacia una minería sustentable y a la disminución de la contaminación ambiental. Los metales valiosos recuperados del AMD incluyen Cu, Zn, Ni y Co, al vender estos metales se podrían generar nuevos ingresos y al menos ayudar a cubrir el costo del tratamiento. Además, metales tóxicos como el As, Sb, Pb, Cd y Mn también pueden ser removidos desde el AMD por el mismo proceso (Kefeni, Msagati, & Mamba, 2017).

Johnson & Hallberg, 2005, destacan dos puntos clave en la elección de tecnologías adecuadas para tratar las aguas de la mina: (i) es fundamental considerar la remediación del agua de la mina como un recurso, fomentando así la recuperación y el reciclaje de los productos del tratamiento del agua de la mina; y (ii) la legislación define los criterios de descarga que pueden determinar la elección de un sistema para eliminar efectivamente el sulfato, así como los metales y la acidez del AMD.

En general, los incentivos que impulsan la recuperación de subproductos incluyen lo siguiente:

- Reducción de lodos de desecho y productos de salmuera, que requieren manipulación y disposición a perpetuidad con responsabilidades ambientales asociadas a largo plazo.

- Generación de un flujo de ingresos para compensar parcial o totalmente los costos de tratamiento en curso.
- Contribución a la sustentabilidad de los proyectos de tratamiento del AMD a largo plazo.

La precipitación selectiva a través de sulfuros depende de la composición del AMD, puede recuperar todos los metales como metales de sulfuro vendibles y eliminar por completo la generación y eliminación de lodos, o recuperar parcialmente los metales valiosos para reducir el costo total de gestión de lodos (Kratochvil, Ye, & López, 2015). El uso de sulfuro no solo permite producir efluentes con concentraciones de metal en el orden de magnitud de [ppm] y [ppb], sino que también ofrece la posibilidad de precipitación a pH bajos y de precipitación selectiva para la reutilización de metales (Lewis, 2010). Se ha demostrado que la precipitación de metales divalentes a base de sulfuro reduce en gran medida los costos del ciclo de vida de los AMD, en los sitios mineros (Chen, et. Al., 2014; Kratochvil, Ye & López, 2015).

Las eficiencias de recuperación de metales y el contenido de metal en el lodo se ven afectados por la concentración de metal, el valor de pH y la relación molar entre el agente precipitador y el metal objetivo durante el proceso de precipitación selectiva (Johnson & Hallberg, 2005).

En Chile el decreto 41 que aprueba el reglamento de la ley de cierre de faenas e instalaciones mineras establece como plan de cierre el conjunto de medidas técnicas y actividades que la Empresa Minera debe efectuar desde el inicio de la Operación Minera, y el programa de detalle conforme al cual deben implementarse, de manera que tienda a prevenir, minimizar o controlar los riesgos y efectos negativos significativos que se puedan generar en la vida e integridad de las personas que se encuentran relacionadas directa e inmediatamente a las mismas, así como mitigar los efectos de la Operación Minera en los componentes medio ambientales comprometidos, tendientes a asegurar la Estabilidad Física y Química de los lugares en que ésta se realice. La Empresa Minera, o un tercero por cuenta de ella, está obligada a ejecutar íntegramente todas las medidas establecidas en el Plan de Cierre, así como a mantener y monitorear la eficacia de estas, durante toda la etapa de ejecución del Plan de Cierre hasta el otorgamiento del certificado de cierre por parte del Servicio. En el caso de la etapa de post-cierre la empresa minera debe incorporar todas las actividades de monitoreo y verificación de emisiones y efluentes y, en general, el seguimiento y control de todas aquellas condiciones que resultan de la ejecución de las medidas y actividades del Plan de Cierre, para garantizar en el tiempo la Estabilidad Física y Química del lugar, así como el resguardo de la vida, salud, seguridad de las personas y medio ambiente (Ministerío de Minería, 2012).

La amenaza del AMD para el medio ambiente no se resolverá en el corto a mediano plazo y es probable que persista en los siglos venideros. Tampoco será resuelto con una simple intervención, y sumado a legislaciones cada vez más estrictas nos obliga a tener procesos altamente autónomos y eficientes para el tratamiento del AMD a corto, mediano y largo plazo. Además, los nuevos procesos desarrollados deben incluir el factor de sustentabilidad. En este caso, el uso de desechos o subproductos del AMD se convierte en un recurso alternativo muy importante. Los procesos de tratamiento pueden diseñarse para producir un efluente y lodo de calidad adecuada para ser reciclados y reutilizados para otras aplicaciones. Sin embargo, ninguno de los métodos parece ofrecer una buena alternativa económica y un alto grado de eficiencia cuando se usa

individualmente. Está claro, por lo tanto, que actualmente no hay tecnología comercial disponible para tratar el AMD al 100% de manera efectiva. Por lo tanto, la mejor manera de trabajar hacia una solución sostenible del desafío AMD es adoptar un enfoque comercial y considerar la integración de las tecnologías existentes, así como las tecnologías en desarrollo, para llegar a una solución que tenga el potencial para abordar el problema de manera integral y sustentable. En otras palabras, sería más apropiado acoplar diferentes procesos como procesos de dos o tres etapas (Simate & Ndlovu, 2014; Fu & Wang, 2011).

Se ha demostrado que la precipitación química tiene éxito en combinación con otros métodos como el intercambio iónico, la adsorción, la filtración por membrana, la coagulación-floculación, la flotación y los métodos electroquímicos (Fu & Wang, 2011) para abordar problemas complejos de AMD, o cumplir con límites muy bajos de descarga de efluentes (Kratochvil, Ye & López, 2015). González-Muñoz et al., 2006, reportan resultados en los que la precipitación por medio de sulfuro fue exitosa en la reducción del contenido de metales para reutilizar y el uso de membranas de nanofiltración como segundo paso, con el fin de recuperar iones de metales pesados, desde la solución clarificada previamente en un espesador convencional.

Si bien existe una amplia gama de tecnologías disponibles para tratar el AMD antes de la descarga, la sustentabilidad de cualquier sistema de remediación es un factor cada vez más crítico en la toma de decisiones (Johnson & Hallberg, 2005). Las tecnologías de limpieza han generado presión económica y han llevado a los ingenieros a buscar formas creativas, rentables y ecológicas para tratar el AMD (Sheoran & Sheoran, 2005).

La recuperación y reutilización de recursos desde el AMD requiere una tecnología universal y adecuada. La tecnología requerida debe estar diseñada para permitir la recuperación y reutilización de los recursos y al mismo tiempo resolver el problema ambiental causado por el AMD. Además, la tecnología debe tener en cuenta que cuando se venden los recursos recuperados, no solo deben cubrir el costo del tratamiento, sino también proporcionar más beneficios (Kefeni, Msagati, & Mamba, 2017).

3.3.1 Recuperación de cobre: Casos de estudio.

- **Idesol Ingenieros S.A., 2005, test de laboratorio.**

La precipitación de cobre en concentraciones de hasta 3,0 [g/L], desde soluciones ácidas empleando ion sulfuro es técnicamente factible para el rango de valores de pH desde 0,4 hasta 2,5, tanto si se emplea una fuente líquida como una fuente gaseosa. Además, se observó que las cinéticas de reacción son relativamente rápidas, bastando menos de 20 minutos de residencia para la reacción total. Por otra parte, las características de los sólidos de la suspensión son fuertemente dependientes del pH al que se realiza la precipitación. La separación del producto obtenido es posible empleando sedimentación asistida con un floculante, con tasas de sedimentación del orden de 2 [m³/m²h]. En cuanto a la filtración, se verifican tasas de filtración del orden de 150 [kg/m²h].

En el caso de efluentes que contienen hierro y/o arsénico, se observa que no es posible obtener un producto libre de arsénico, mientras que en el caso del hierro esta precipitación es selectiva.

Los criterios de diseño obtenidos durante el desarrollo de este estudio han servido de base para la ingeniería conceptual para la remoción de cobre en un efluente sulfatado ácido de la minería del cobre, cuyo caudal es de 140 [L/s], con un contenido máximo de cobre de 3,62 [g/L] y de 20,0 [g/L] de sulfato a fin dimensionar y determinar los costos de una instalación industrial.

Se demostró la factibilidad técnica de la remoción de cobre disuelto desde efluentes sulfatados ácidos, obteniéndose como subproducto CuS. Finalmente es técnicamente factible la formación, precipitación y separación de CuS desde efluentes ácidos que lo contengan, y que, en función de otros elementos presentes, el CuS obtenido puede tener un alto grado de pureza, con lo cual se puede obtener, mediante filtración posterior un sólido con un contenido de hasta 66,7% que puede ser comercializado como concentrado de cobre.

A partir de la ingeniería conceptual realizada, para una evaluación económica a 5 años plazo, se desprenden ahorros de hasta US\$ 50M equivalentes al 82,5% de los costos asociados a la neutralización química, empleando lechada de cal, producto de la comercialización de 16.593 toneladas de cobre anuales, recuperadas desde el AMD. Para el caso que se cita, las inversiones alcanzan los US\$ 16M.

- **Yinshan Mine: proceso industrial (Kratochvil, Ye, & Lopez, 2015).**

En 2014, BioteQ junto con su socio Jiangxi Copper Corporation (JCC), completó la construcción y puesta en marcha de una nueva planta de tratamiento de agua en la mina Yinshan de JCC. La planta de tratamiento combina la neutralización con cal, el paso a través de clarificadores de alta densidad (HDS: high-density sludge) con el proceso ChemSulphide® para tratar AMD y recuperar cobre.

El objetivo inicial del proyecto era el tratamiento del AMD en una planta HDS adecuadamente diseñada para cumplir con los requisitos reglamentarios exigidos. Sin embargo, durante la etapa de definición del proyecto, se hace evidente que las concentraciones de cobre y zinc en el AMD tienen suficiente valor económico para garantizar la recuperación potencial de metales. Un estudio posterior de factibilidad de ingeniería confirma esto, y se toma la decisión de expandir el tratamiento para incluir el proceso ChemSulphide® para recuperar el cobre con un margen adicional para una posible expansión futura e incluir la recuperación de zinc.

El diagrama de flujo del sistema del tratamiento del AMD instalado en Yinshan se representa esquemáticamente en la Figura 2.

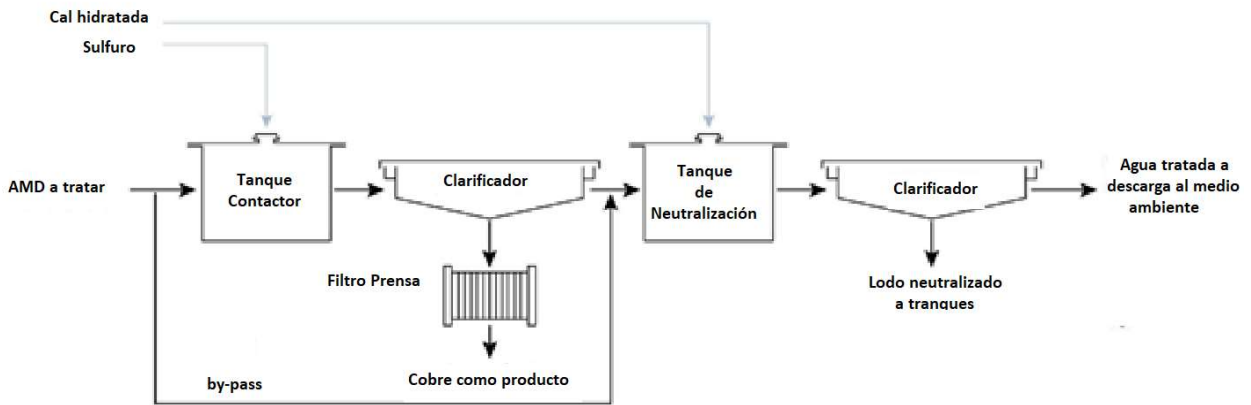


Figura 2. Diagrama de flujo de una planta de tratamiento AMD en Yinshan mediante el proceso ChemSulphide®

Se utilizan sulfuros para precipitar el cobre disuelto desde el AMD en un tanque contactor, produciendo un lodo rico en sulfuros de cobre, posteriormente este lodo se deshidrata en un clarificador de alta densidad y pasa por un filtro prensa para producir un concentrado de cobre de alta calidad que se vende a una fundición local. Actualmente, además se utiliza una planta de cal de lodos de alta densidad aguas abajo para eliminar el zinc junto con aluminio y hierro, antes de la descarga final. El efluente de la planta se descarga en un río local que forma parte de la cuenca del lago de agua dulce más grande de China. El lodo de cal desde el clarificador de lodos de alta densidad con contenido metálico reducido se elimina en hacia un tranque de relaves. Los criterios de diseño para la eliminación del cobre son: un flujo de tratamiento de 111 [l/s], con un contenido inicial de cobre de 80 [mg/L], obteniendo recuperaciones de cobre del 90% con leyes de concentrado de Cu de 31-33%.

Utilizando el costo de capital real de la planta totalmente instalada y las cifras de costos operativos de los primeros tres meses de operación, se estima que la recuperación de cobre desde el AMD proyectado a 20 años puede compensar el costo del tratamiento mediante la clarificación de alta densidad y reducir la responsabilidad a largo plazo asociada con el tratamiento de AMD en más de US\$ 6 M. El costo de capital inicial es de US\$ 7.7 M para la opción de recuperación de lodos de clarificación de alta densidad + recuperación de Cu, los costos del ciclo de vida del proyecto alcanzan a US\$ 9.7 M para tratar AMD por 20 años.

3.3.2 Membranas para la recuperación de metales pesados.

3.3.2.1 Filtración a través de membranas.

La filtración por membrana es un proceso impulsado por la presión en el que la membrana actúa como barrera selectiva para restringir el paso de contaminantes tales como: orgánicos, nutrientes,

turbidez, microorganismos, iones metálicos inorgánicos y otros contaminantes que consumen oxígeno, permitiendo el paso del agua relativamente limpia (Mulder, 1997).

Los procesos de separación por membranas que utilizan como fuerza motriz un diferencial de presión. se agrupan en cuatro categorías, según el tamaño de moléculas o partículas que se separarán y, por lo tanto, según el tamaño de poro de la membrana. Estas categorías son: microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y osmosis inversa (OI) (Shon, et al., 2013). En la Tabla 1, se presentan los cuatro procesos de separación con sus principales características, usos, parámetros operacionales (Cardew & Le, 1998) y sus respectivos consumos de energía (Pizzichini & Russo, 2002).

Tabla 1. Tipos de procesos de separación por membranas según tamaño de poro, condiciones y variables de operación, las especies que retienen y sus respectivos consumos de energía.

Proceso de separación	Tamaño de poro [µm]	Material	Presión de trabajo [Bar]	Recuperación %	Flux [L/m ² /h]	Especies retenidas	Consumo de energía [kWh/m ³]
Microfiltración	0,05-10	Poliméricas	0,5- 2	90 -99,99	100-200	Bacterias, limos, esporas	1
		Cerámica					
		Metálica					
Ultrafiltración	0,001-0,1	Poliméricas	1-5	80-98	50-150	Proteínas, virus, endotoxinas	2
		Cerámica					
Nanofiltración	0,005-0,0005	Poliméricas	3-15	50-95	ND	Azúcares, pesticidas	3,2
Osmosis reversa	>0,0005	Poliméricas	10-60	30-90	40-90	Sales y azúcares	7,2

A partir de la Tabla 1, podemos concluir que la MF es la tecnología de membranas que posee menores costos de operación dado que el consumo de energía es mucho menor que UF, NF y OR, además entrega mayores valores de flux, eso sí, cabe destacar que el tipo de especies retenidas es muy diferente a las que retienen las otras membranas ya que el tamaño de poro es mayor, sin embargo, puede ser una alternativa para tratar precipitados obtenidos por la precipitación de metales a través de una reacción de sulfidización desde el AMD ya que son asimilables a un limo.

Las membranas se forman mediante una variedad de métodos y de numerosos materiales (en Tabla 1, se observan los usos según el tipo de membrana) que influyen profundamente en la estructura y la morfología del producto resultante. Los materiales de membrana incluyen inorgánicos (vidrios, cerámicas, metales, polímeros) y orgánicos, también llamadas membranas poliméricas (polímeros naturales y polímeros sintéticos) (Pellegrino, 2000).

La mayor parte del mercado de membranas se dedica a las membranas poliméricas debido a su menor costo. Actualmente, las membranas poliméricas se usan con mayor frecuencia, en el tratamiento del agua y la desalinización, independientemente de sus inconvenientes, como

problemas en su estabilidad mecánica a elevadas temperaturas y de ensuciamiento. Por otro lado, membranas inorgánicas, particularmente las membranas cerámicas, han demostrado su superioridad sobre las membranas poliméricas para uso industrial, debido a una mayor selectividad, una notable tasa de permeado (Golshenasa, Sadeghian, & Nezamoddin, 2020), una estructura de poro bien definida y estable, una alta estabilidad química, térmica y mecánica, y una larga vida útil, haciéndolas adecuadas para uso en condiciones adversas, tales como ambientes corrosivos y de alta temperatura, el único inconveniente que presentan es que son más caras en comparación con las membranas poliméricas (Fard, et al., 2018).

- **Parámetros operacionales de membrana**

Flux y Presión Transmembrana: El parámetro más utilizado para describir el rendimiento de un proceso de separación por membranas es el “flux”, definido como el flujo de permeados dividido por la superficie total de la membrana, como se muestra en la Ecuación 17 (Water Environment Federation, 2006):

Ecuación 17

$$J = \frac{Q_p}{A_{System}}$$

Donde J corresponde al flux de permeado [L/m²*s], Q_p al flujo de permeado [L/s] y A_{System} al área de la membrana [m²].

La filtración por membranas puede ser de modo sin salida o de flujo cruzado con salida. La filtración sin salida se usa generalmente para soluciones relativamente limpias; en él que ingresa una corriente de alimentación al módulo de la membrana y fluye perpendicularmente a la superficie, solo la corriente de permeado sale del módulo. Las partículas retenidas se acumulan en la superficie de la membrana, lo que reduce en gran medida el flux. En el modo de flujo cruzado la corriente de alimentación entra al módulo de la membrana y fluye de manera paralela a la superficie de la membrana, dos corrientes salen del módulo, la de permeado y la de flujo concentrado (o retenido). La principal ventaja de esta configuración, en comparación con el punto muerto, es la fuerza de corte provocada por el fluido que drena paralelamente a la superficie de la membrana, lo que provoca un arrastre y disminución de la capa de ensuciamiento (o queque) y en consecuencia, se pueden alcanzar y mantener flujos de permeado relativamente altos durante un tiempo prolongado (Gim-Krumm, et al., 2019; Sahai, 2000).

Por otro lado, un segundo parámetro de interés corresponde a la presión transmembrana (ΔP o TMP: Transmembrane pressure), la cual hace referencia a la diferencia de presión entre el flujo retenido dentro de la membrana y la presión en el flujo de permeado, y es la necesaria para conseguir este determinado flujo. Ante la dificultad de la medición en este lugar, se estima según la Ecuación 18 y Ecuación 19 (Water Environment Federation, 2006):

Para el modo de operación de flujo cruzado:

$$\text{Ecuación 18} \quad TMP = \frac{(P_F - P_C)}{2} - P_p$$

Para el modo de operación de flujo directo:

$$\text{Ecuación 19} \quad TMP = P_F - P_p$$

Donde TMP es la presión transmembrana [Bar], PF es la presión de alimentación [Bar], PC es la presión del concentrado o retenido [Bar], y PP es la presión del permeado (Bar). Se debe tener en consideración que para MF/UF, la presión de alimentación y del retenido son iguales.

Tipos de ensuciamiento, punto crítico de TMP y Flux: la reducción de flux por debajo del flux de agua pura correspondiente (o más generalmente flux del solvente puro) se puede dividir en dos partes. En primer lugar, a la polarización de concentración, una consecuencia natural en la selectividad de la membrana. Esto conduce a una acumulación de partículas o solutos en una capa límite de transferencia de masa adyacente a la superficie de la membrana que afecta el flujo por una reducción en la fuerza de conducción efectiva de la presión transmembrana (TMP) debido a la diferencia de presión osmótica entre el filtrado y la solución de alimentación adyacente a la superficie de membrana. Este fenómeno es inevitable, pero reversible con una reducción de TMP y, por lo tanto, de flujo. En segundo lugar, hay incrustaciones que pueden tomar las siguientes formas (Bacchin, Aimar, & Field, 2006):

- ✓ **Bloqueo de poros:** mientras se filtra, puede ocurrir un bloqueo de los poros, lo que conlleva a una reducción de flujo por el cierre (total o parcial) de estos.
- ✓ **Adsorción:** se produce cuando existe una interacción específica entre la membrana y las partículas de soluto. Se puede formar una monocapa de partículas incluso en ausencia de flujo de permeado, lo que conduce a una resistencia hidráulica adicional.
- ✓ **Depósito (queque):** Puede crecer un depósito de partículas capa por capa en la superficie de la membrana, lo que se traduce en una importante resistencia hidráulica adicional, conocido también como la resistencia del queque.

La siguiente ecuación (Ecuación 20) puede ser usada para describir las características generales de la reducción del flux determinado durante un test de filtración (Field, et al., 1995).

$$\text{Ecuación 20} \quad J = \frac{(TMP)}{\mu(R_m + R_{rev} + R_{irrev})}$$

Donde J es el flux de permeado, TMP es la presión transmembrana, μ es la viscosidad; R_m la resistencia efectuada por la membrana; R_{rev} la resistencia por ensuciamiento reversible y R_{irrev} la resistencia por ensuciamiento irreversible (Field, et al., 1995). La Ecuación 20 puede tomar diferentes formas según la aplicación de distintos parámetros de resistencia, que se pueden distinguir en la siguiente Figura 3 (Bacchin, Aimar, & Field, 2006):

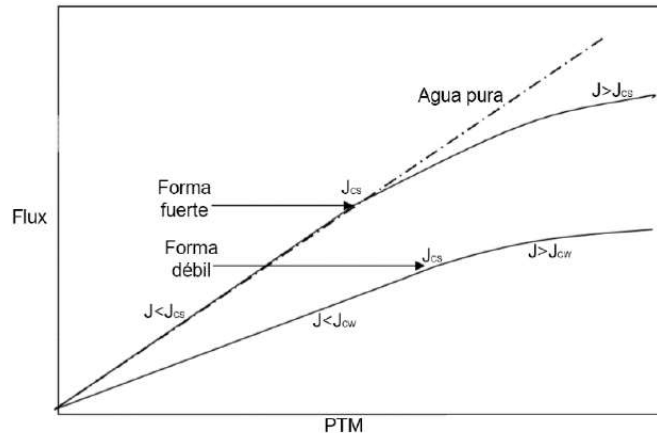


Figura 3. Comparación de curvas de formas de flujo crítico fuerte y débil (Bacchin, Aimar, & Field, 2006).

Para la definición de flujo crítico, se tienen dos formas: el flujo crítico fuerte (J_{cs}) y el flujo crítico débil (J_{cw}) indicados en la Figura 3. En la forma fuerte la curva Flux-TMP se desarrolla idénticamente a la línea obtenida para la permeabilidad hidráulica (con agua pura) y luego de superar el punto crítico se genera la desviación de esta. Mientras que para la forma débil se supone un ensuciamiento inmediato en la membrana y la curva Flux-PTM siempre avanza por debajo de la línea del agua pura y luego de superar el punto crítico pierde la linealidad, como se observa en la Figura 3 (Field, et al., 1995).

Estos fenómenos de ensuciamiento, que en la práctica se traducen en reducciones del flujo de permeado al operar a presión constante (o aumento de la presión operando con flujo constante) están vinculados a la Ley de Darcy, donde en filtración es utilizada de una manera modificada, e incluye los parámetros de resistencia en desmedro de la permeabilidad, evidenciando así varios factores que influyen en los mecanismos de ensuciamiento indicados en la Ecuación 20.

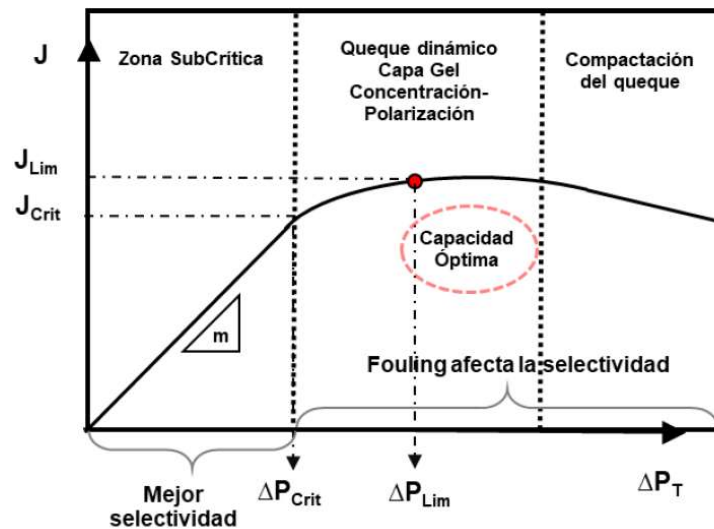


Figura 4. Curva operacional Flux-PTM típica de separación con membrana (Seriche, 2018)

A partir de estos conceptos es que se reconoce un “punto crítico” para el flux y para la presión de operación (J_C y TMP_{crit} , respectivamente), donde por debajo de este punto no se produce una disminución del flux en el tiempo, y por sobre él se observa ensuciamiento (Figura 4) (Field, et al., 1995). Además, es posible observar en la Figura 4 que existen 3 zonas. La primera es conocida como zona subcrítica, donde para bajos valores de TMP ($<TMP_{crit}$) solo existe el fenómeno de polarización de la concentración y se encuentra en valores de flux de permeados menores al J_c . En la segunda zona se produce la adsorción en la membrana, bloqueo de poros, la formación y consolidación del depósito o “queque”. En esta zona se reconoce un “punto límite” (J_L para el flux, TMP_{Lim} para la presión), desde el cual no habrá aumento de flux ante un aumento en la presión transmembrana, por lo que se le conoce también como flux máximo. Luego, en la tercera zona, se produce la compactación del queque, suceso que busca ser evitado dado la irreversibilidad del ensuciamiento (Astudillo-Castro, 2014).

En la Figura 5, se observa otra curva operacional típica de los procesos de separación con membranas que corresponde a la evolución del flux respecto al tiempo a presión constante. En estas curvas también se pueden distinguir las 3 zonas reconocidas en la Figura 4, como se muestra en la Figura 5 (Abdelrasoul, Doan, & Lohi, 2013).

En el comportamiento típico del flux respecto al tiempo, en la primera zona de la curva se tiene una disminución rápida del flujo (I), luego un periodo más largo con una disminución gradual del flujo (II) y finalmente un flujo de estado estable (III). El máximo flujo de permeado se obtiene siempre al iniciar la filtración debido a que los poros de la membrana están limpios y abiertos en ese momento, y disminuye a medida que evoluciona el ensuciamiento de la membrana, primero con el bloqueo de los poros (el cual generalmente es más completo cuando las partículas y los poros son similares en forma y tamaño), luego con la formación de una capa de sólidos adherida a la superficie de la membrana y finalmente con el crecimiento de la queque a medida que aumenta la concentración de partículas retenidas. Consecuentemente, el flujo de permeado continúa disminuyendo con el tiempo (Abdelrasoul, Doan, & Lohi, 2013).

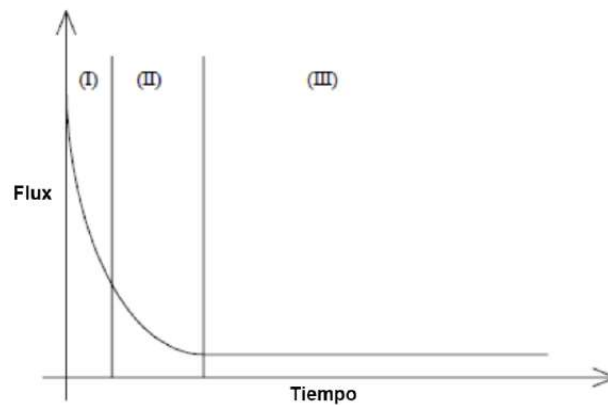


Figura 5. Evolución del Flux respecto al tiempo en proceso de separación con membrana (Abdelrasoul, Doan, & Lohi, 2013)

3.3.2.2 Filtración con membranas para la recuperación de metales desde el AMD.

La tecnología por membranas es un método alternativo eficiente utilizado para tratar el AMD (Al-Zoubi, et al., 2010b). La filtración con diferentes tipos de membranas muestra una gran promesa para la eliminación de metales pesados por su alta eficiencia, fácil operación, ahorro de espacio, reducción del volumen de descarga de efluentes y minimización de la necesidad de agua mediante la recuperación de aguas residuales (Liu, et al., 2011). Los procesos de membrana utilizados para eliminar metales de las aguas residuales son ultrafiltración, ósmosis inversa, nanofiltración y electrodiálisis (Fu & Wang, 2011). Sin embargo, RO y NF son las tecnologías más recientemente aplicadas al tratamiento del AMD (Mulopo, 2015).

El uso de membranas ofrece una serie de ventajas; muestran adaptabilidad a los cambios en las características del flujo (concentración de metales pesados, temperatura, etc.). Con el fin de lograr una alta recuperación de metales disueltos, se pueden usar para pre-concentrar metales valiosos contenidos en lixiviados que luego pueden ser recuperados (Rautenbach & Gröschl, 1990) además ofrece una reducción en el uso de químicos y en la producción de lodos, lo que hace que el proceso de tratamiento sea más amigable con el medio ambiente (Al-Zoubi, et al., 2010b). Incluso tienen tiempos de operación bajos, un diseño modular y son fáciles de usar (Rautenbach & Gröschl, 1990).

La filtración por medio de membranas puede eliminar iones de metales pesados con alta eficiencia, pero sus problemas como el alto costo operativo, la complejidad del proceso, el ensuciamiento de las membranas causado por la precipitación de sulfato de calcio y el bajo flux de permeado han limitado su uso en la eliminación de metales pesados (Fu & Wang, 2011; Sierra, Álvarez Saiz, & Gallego, 2013), sin embargo, la aplicación reciente de procesos de nanofiltración (NF) y de ósmosis inversa (RO) para el tratamiento del AMD ha atraído a más investigadores, debido a su alta capacidad de retención de sales y metales. Un estudio reciente muestra, que se redujo el alto ensuciamiento de las membranas y el riesgo de fallas en el rendimiento mediante el pretratamiento del AMD con filtros de arena equipados con columnas adsorbentes de cenizas de arroz y cenizas

volantes de carbón seguidas de una etapa de ultrafiltración (UF) y una etapa de RO (Nasir, Ibrahim, & Arief, 2016; Kefeni, Msagati, & Mamba, 2017).

En general, la aplicación de membranas para el tratamiento del AMD parece una tecnología prometedora, sin embargo, la mayoría de los estudios llevados a cabo se han enfocado en la separación de iones metálicos (Nasir, Ibrahim, & Arief, 2016; Kefeni, Msagati, & Mamba, 2017) y no en investigar la separación de los precipitados resultantes o al tratamiento de suspensiones de precipitados obtenidos a través de una reacción de sulfidización. Para la aplicación completa de la tecnología de membranas, los investigadores deben hacer un análisis adecuado de la resistencia de la membrana a la incrustación de metales y también desarrollar una tecnología que trate los desechos finales producidos en forma de salmuera (Kefeni, Msagati, & Mamba, 2017).

- **Osmosis reversa.**

El proceso de ósmosis inversa (RO) utiliza una membrana semipermeable, permitiendo que el fluido pase a través de ella, mientras rechaza los contaminantes. RO es una de las técnicas capaces de eliminar una amplia gama de especies disueltas del agua y es una opción de tratamiento de aguas residuales cada vez más popular en ingeniería química y ambiental (Fu & Wang, 2011)..

La aplicación de RO ha sido bien establecida durante varias décadas, pero la aplicación directa de sistemas de RO para el tratamiento del AMD tiene un riesgo extremadamente alto de falla debido a que las propiedades de la membrana de RO son más susceptibles al bajo pH del AMD (Fu & Wang, 2011). RO tiene una alta eficiencia de eliminación de iones de hierro, manganeso y sulfato en comparación con los de filtros de arena y membranas de ultrafiltración (Nasir, Ibrahim, & Arief, 2016).

Dialynas & Diamadopoulos, 2009, aplicaron un sistema de biorreactor de membrana a escala piloto en combinación con RO y descubrieron que las eficiencias de eliminación de metales pesados eran muy altas. El principal inconveniente de RO es el alto consumo de energía debido a las presiones de bombeo y la recuperación de las membranas (Fu & Wang, 2011).

Mohsen-Nia, Montazeri, & Modarress, 2007, eliminaron con éxito los iones Cu^{+2} and Ni^{+2} mediante el proceso de RO y mostraron que los resultados de la eficiencia de rechazo de los dos iones aumentaron hasta el 99,5% mediante el uso de Na_2EDTA . Ambiado, Bustos, Schwarz, & Bórquez, 2017, demostraron que NF y RO son tratamientos adecuados para el tratamiento del AMD debido al alto rechazo de metales e iones tóxicos que logran. La eliminación de iones alcanzó el 92% para NF y el 98% para RO, mientras que la eliminación de sulfato fue de 97% y 99.7% para NF y RO, respectivamente, operando bajo condiciones de presión óptimas.

Las membranas de RO, con un diámetro de poro más pequeño que el de las membranas NF, eliminan microcontaminantes y pueden retener hasta el 99.7% de la salinidad; Por lo tanto, son frecuentemente utilizadas en desalación. A medida que disminuye el diámetro de poro, la presión del fluido debe aumentar para alcanzar el mismo flux de permeado; Por lo tanto, las membranas de

RO operan a altas presiones (de 10 a 80 bar), lo que finalmente se traduce en mayores costos de operación (Bórquez & Ferrer, 2016).

- **Nanofiltración.**

Nanofiltración (NF) es el proceso intermedio entre UF y RO. NF es una tecnología prometedora para el rechazo de iones de metales pesados como el níquel (Murthy & Chaudhari, 2008), cromo (Muthukrishnan & Guha, 2008), cobre (Cséfalvay, Pauer, & Mizsey, 2009; Ahmad & Ooi, 2010); y arsénico (Nguyen, et al., 2009) desde aguas residuales.

Según Ambiado, et al., 2017, NF presenta tasas de rechazo aceptables y menores costos operativos, por lo que es una opción atractiva desde el punto de vista industrial. Además, los resultados obtenidos demuestran que, para el AMD estudiado, el tratamiento con NF a 15 bar es una opción de tratamiento prometedora debido a la alta eliminación de sulfato que logra, con altos flux de permeado y bajos costos de energía en comparación con la membrana RO. En otro estudio realizado por González-Muñoz, et al., 2006, se investiga la recuperación de metales pesados por precipitación mediante la adición de sulfuro y/o el aumento del pH en membranas de NF. Los resultados mostraron que el rechazo de metales es casi constante a pH entre 7 y 1.5. Sin embargo, cuanto mayor es la concentración o menor la presión utilizada, menor será el rechazo. Los resultados de Al-Zoubi, et al., 2010a, mostraron que las membranas de NF trataron con éxito el AMD con un rechazo muy alto (> 98%) de metales pesados.

Cséfalvay, Pauer, & Mizsey, 2009, utilizan NF y RO para recuperar cobre de los desechos del proceso, los resultados muestran que la retención de cobre alcanzó el 96-98%, incluso en un ambiente ácido. Liu et al., 2008, estudiaron el desempeño de diferentes membranas de NF y RO en el tratamiento del efluente metálico tóxico de la industria metalúrgica. Informaron que el agua producida por la desalinización tanto de NF como de RO satisfizo la Calificación de Reutilización del Estado, pero el tratamiento a través de NF sería más adecuado para la práctica industrial a gran escala.

NF ofrece varias ventajas sobre otros tipos de membranas, ventajas como baja presión de operación, alto flux, alta retención de sal de anión multivalente y moléculas orgánicas por encima de 300 Dalton, inversión relativamente baja, bajo costo de operación y mantenimiento, y es amigable con el medio ambiente (Al-Zoubi, et al., 2010a; Hilal, et al., 2004). Al-Zoubi et al., 2010b y Mullett et al., 2014 también sugirieron que la NF es uno de los procesos de separación de membrana preferibles para el tratamiento de efluentes debido a sus flux más altos a una presión aplicada más baja.

La precipitación y el depósito de sales minerales insolubles en las superficies de la membrana o en la estructura interna es uno de los principales problemas para todas las membranas de NF investigadas, lo que conlleva a bloquear los poros evitando que el disolvente se transporte a través de la membrana (Lee & Lee, 2000). Esto causará una disminución del flujo de permeado con el tiempo. Además, el ensuciamiento no solo acorta la vida útil de la membrana NF, sino que también conlleva un alto costo operativo. Se requieren más estudios para analizar la capa de incrustación

formada y encontrar una solución adecuada para limpiar esta capa de la superficie de la membrana y extender el tiempo de vida de la membrana (Al-Zoubi, et al, 2010a).

Los costos de capital y operación también son factores importantes en la implementación de la tecnología de NF para la producción de agua potable (Elazhar, et al., 2009). Elazhar, et al., 2009, investigaron la evaluación económica para una planta de eliminación de fluoruro por NF. Van der Bruggen, et al., 2001, evaluaron NF para el tratamiento del agua subterránea para la producción de agua potable y Lastra, et al., 2004, calcularon el costo de capital para una planta de NF utilizada para eliminar metales pesados (hierro y manganeso) del efluente. en una planta de blanqueo totalmente libre de cloro (TCF). Todos los costos de las plantas NF anteriores son confiables y comparables con plantas de tratamiento de aguas residuales. Por lo tanto, el costo de cualquier planta NF propuesta para el tratamiento de AMD estará en los rangos anteriores, lo que es más económico que otros procesos de tratamiento, como el método de neutralización solo (Al-Zoubi, et al, 2010a).

- **Ultrafiltración.**

La ultrafiltración (UF) funciona a bajas presiones transmembrana para la eliminación de material disuelto y coloidal, pero al tener tamaños de poro más grandes que los iones metálicos disueltos (en forma de iones hidratados o como complejos de bajo peso molecular) del AMD, estos iones pasan fácilmente a través de las membranas de UF (Fu & Wang, 2011). El uso de estas membranas está recomendado como una etapa de pre-tratamiento de la RO (Al-Zoubi, et al, 2010a; Nasir, Ibrahim, & Arief, 2016).

- **Microfiltración.**

Para el caso de microfiltración (MF) no existe literatura que investigue su eficacia en la separación de precipitados obtenidos por medio de una reacción de sulfidización desde el AMD.

3.3.2.3 Lavado químico de membranas.

Existen numerosas estrategias de limpieza de la membrana, pero la mayoría se basa en la eliminación de contaminantes que se encuentran en la superficie. La limpieza de membrana se usa especialmente cuando se detecta un aumento en la presión transmembrana o cuando se observa una disminución en el flux de permeado. La limpieza de membranas puede clasificarse como limpieza física y química, teniendo en cuenta que de vez en cuando para obtener resultados de mayor eficacia, la limpieza física puede ser seguida por una limpieza química. También se clasifica por limpieza in situ y ex situ, basada en módulos de membrana dentro de MBR o fuera del biorreactor durante la limpieza. La limpieza ex situ de la membrana requiere la remoción de los módulos de membrana del sistema, y la limpieza física y química combinada puede llevarse a cabo (Wang, et al., 2013).

La selección óptima del agente de limpieza depende principalmente del material de membrana y el tipo de solución. Estos agentes deben disolver la mayoría de los materiales depositados en la superficie y eliminarlos de la superficie, pero sin dañar la superficie de la membrana, manteniendo así las propiedades de la membrana. Los productos de limpieza comerciales son en su mayoría, agentes de limpieza químicos que están disponibles comercialmente, a menudo son mezclas de compuestos, y muchos de ellos son recomendados por los fabricantes de membranas según el tipo de ensuciamiento, aunque en la mayoría de los casos la composición real no se especifica claramente (Ning, 2011).

- **Limpiadores químicos comúnmente utilizados.**

Los limpiadores químicos comúnmente utilizados para los sistemas de membrana son reactivos químicos ácidos. Estos limpiadores de bajos pH se usan primero para eliminar sales precipitadas o incrustaciones minerales. El ácido fosfórico es el menos agresivo (no recomendado para membranas cerámicas). El ácido nítrico es muy corrosivo pero efectivo. El ácido cítrico es muy efectivo para los contaminantes de hierro. El ácido sulfúrico y los ácidos clorhídricos no se recomiendan cuando hay componentes de acero inoxidable. Por otro lado, los álcalis que son limpiadores de pH alto se usan para eliminar compuestos orgánicos y proteínas; actúan solubilizándolos. Los polifosfatos se agregan para ayudar a solubilizar los carbonatos y emulsionar las grasas. Las soluciones cáusticas actúan rompiendo los enlaces entre la superficie de la membrana y la suciedad (Singh, 2015).

Con el fin de evitar la producción de S^0 , utilizaremos el diagrama de la Figura 6, para seleccionar las mejores condiciones de pH-Eh.

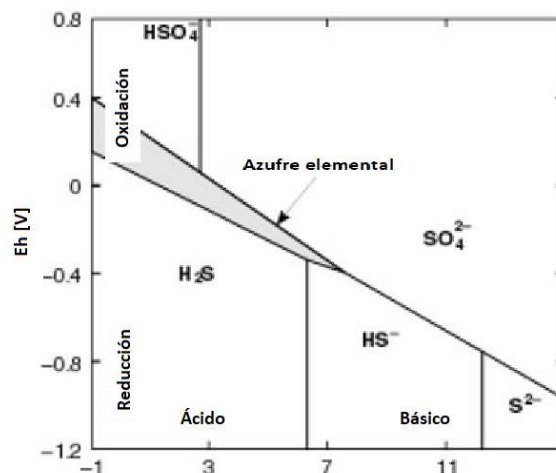
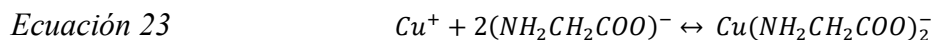
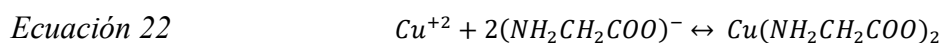
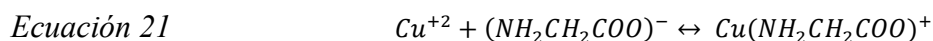


Figura 6. Condiciones para la formación de azufre elemental durante la lixiviación de concentrados de sulfuros bajo los 150°C (Habashi, 2007)

- **Solución de limpieza innovativa: Glicina-peróxido**

Glicina es uno de los aminoácidos más simples y baratos, y está disponible a granel (Aksu & Doyle, 2001). La glicina tiene una serie de ventajas sobre muchos otros lixiviantes de cobre: es un reactivo estable y seguro para el medio ambiente, es enzimáticamente destructible y se metaboliza fácilmente en la mayoría de los organismos vivos. Debido a su acción compleja, la glicina también puede mejorar la solubilidad de los iones de cobre en soluciones acuosas (Aksu & Doyle, 2001).

El mecanismo de complejación del cobre en soluciones que contienen glicina implica, inicialmente, la formación de un complejo de hidroxilo de cobre por un mecanismo de intercambio iónico. La glicina puede existir en soluciones acuosas en tres formas diferentes: $\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH}^+$ (catión), $\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CO}^{+/-}$ (zwitterion), y $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$ (anión). También forma un complejo fuerte con cobre (II) como $\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO})_2$ y con cobre (I) como $\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO})_2^-$ (Ecuación 21, Ecuación 22 y Ecuación 23) y puede mejorar la solubilidad de iones de cobre en soluciones acuosas debido a su capacidad para quelar el cobre (Aksu & Doyle, 2001).



El efecto de la concentración de glicina en la disolución del cobre se muestra en la Figura 7. Es evidente que, al aumentar la concentración de glicina, la extracción de cobre aumenta ligeramente. En general, se puede informar que la disolución del cobre depende de la concentración de glicina en las soluciones de glicina-peróxido (Oraby & Eksteen, 2014).

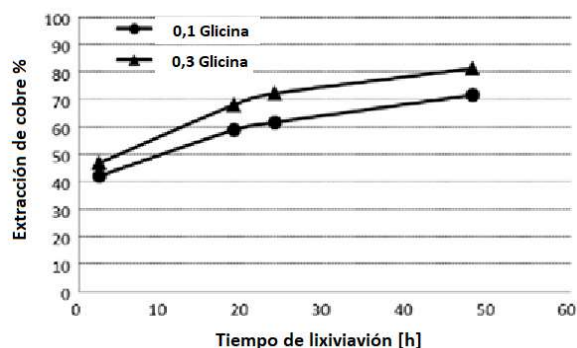
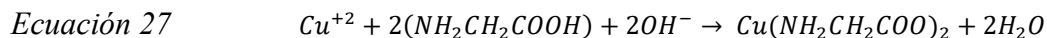


Figura 7. Efecto de la concentración de glicina en la disolución de cobre: Glicina, 1% H₂O₂, pH 11, T° ambiente, 10% densidad de pulpa.

Ein-Eli, Abelev, & Starosvetsky, 2004 y Aksu & Doyle, 2001, encontraron que la mezcla de glicina y peróxido es exitosa para lixiviar el cobre metálico de las áreas expuestas. Además, estudios realizados por Oraby & Eksteen, 2014, muestran el efecto del uso de peróxido como oxidante en la lixiviación de cobre en solución de glicina, se añadió 0%, 1% y 2% de peróxido a solución de glicina 0,3 M a temperatura ambiente. Los resultados mostrados en la Figura 8 muestran que el peróxido aumenta ligeramente la disolución del cobre. Según Du, Luo, & Desai, 2004, la reacción catódica en soluciones de glicina en presencia de iones de cobre sin H₂O₂ se puede escribir como se muestra en la Ecuación 24. Sin embargo, en presencia de peróxido, la reacción catódica cambia a la Ecuación 25 y Ecuación 26:



En la Ecuación 27, se describe la estequiometría de los iones cúpricos que forman complejos en soluciones de glicina alcalina (Oraby & Eksteen, 2014)



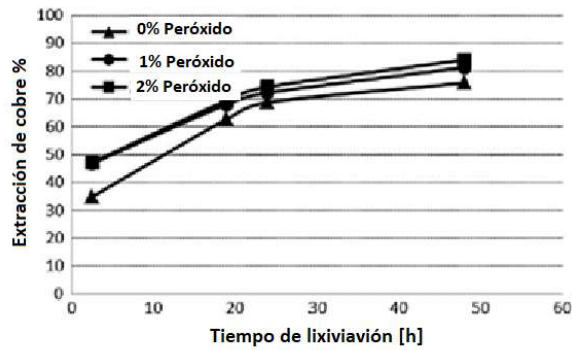


Figura 8. Efecto del % de peróxido glicina en la disolución de cobre: 0,3 M glicina, H₂O₂, pH 11, T° ambiente, 10% densidad de pulpa.

El efecto del pH en la disolución de cobre mediante lixiviación con una solución de glicina-peróxido, es la que se muestra en la Figura 9. Se puede observar que la disolución inicial de cobre a un pH bajo (pH 8.0), es mayor que la disolución a pH 10 y 11.5. Sin embargo, al extender el tiempo de lixiviación, se encontró que la disolución del cobre aumenta a un pH más alcalino (pH 11.5). De los resultados mostrados en la Figura 9, se puede observar que la disolución del cobre aumenta ligeramente al aumentar el pH de lixiviación de pH 10 a pH 11.5 (Oraby & Eksteen, 2014)

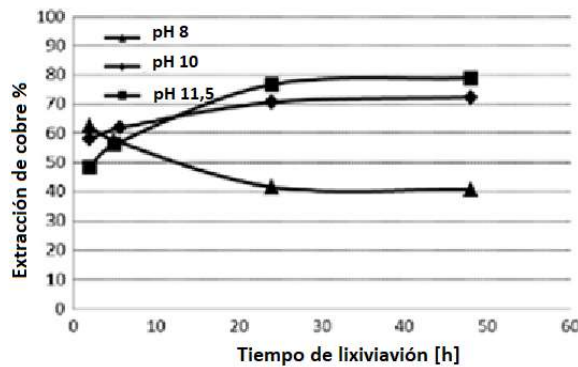


Figura 9. Efecto del pH de la solución lixiviante en la disolución de cobre: 0,3 M glicina, 1% H₂O₂, pH, a temperatura ambiente

Según experimentos publicados por Oraby & Eksteen, 2014, el concentrado de Cu-Au a lixiviar tiene un 3,75% de Cu distribuido entre una gama de minerales de cobre, incluido el cobre nativo. Los experimentos mostraron que el 98% de Cu se extrajo en 48 h en dos etapas según las siguientes condiciones: glicina 0,3 M, H₂O₂ al 1%, pH a 11.0, T a 23 ° C y densidad de pulpa del 16% [p/ v], con el fin de lograr una alta disolución de cobre. Los resultados obtenidos muestran que el 100% de los minerales de cobre metálico y sulfuro de cobre, como bornita y calcocita/digenita, se disolvieron y que alrededor del 80% de la calcopirita se disolvió. La Tabla 2 presenta el porcentaje de cada tipo de mineral de cobre disuelto después de lixiviar con la solución de glicina-peróxido.

Tabla 2. % de disolución de minerales de cobre en una solución de 0,3 M de glicina, 1% H₂O₂, temperatura ambiente, pH11.

Mineral	Disolución de Cu %
Calcosita/Digenita	100
Cobre metálico	100
Cuprita	100
Calcopirita	80
Bornita	92
Covelita	19
Sulfuros de cobre complejos	99

4 Metodología.

4.1 Preparación del drenaje ácido de mina (AMD).

Como se observa en la

Tabla 3, cuatro tipos de AMD fueron considerados desde distintas investigaciones realizadas por autores a distintas empresas mineras en Chile (Angloamerican Sur, 2012; Pérez, 2008; Andalaft, 2017; Al-Zoubi, et al., 2010a), con esta información se definió un rango de concentración en los que se mueve el AMD, también reportado en la

Tabla 3. Con la información de los rangos de concentración, se definió preparar 3 soluciones de AMD sintético, los que intentarán simular una concentración baja, media y alta de AMD indicados en la Tabla 4.

Tabla 3. Rangos y distintas concentraciones de AMD en industrias mineras chilenas. (Angloamerican Sur, 2012; Pérez, 2008; Andalaft, 2017; Al-Zoubi, et al., 2010a).

Nombre del elemento	Elemento	Rango de concentración [mg/L]	Concentración del AMD [mg/L]			
			Donoso estériles (Angloamerican Sur, Chile)	El Teniente (Codelco, Chile)	Andina (Codelco, Chile)	Mina de cobre desconocida en Chile
Aluminio	Al ³⁺	5-1.200	10,29	132,4	382,6	1.139
Arsenico	As _T	0-3	-	0,25	-	-
Calcio	Ca ⁺²	50-400	-	-	185,9	325,9
Carbonatos	(CO ₃) ⁻²	0-50	-	29,3	-	-
Cloruros	Cl ⁻		-	59,2	-	-
Cobre	Cu ⁺²	60-2.500	61,79	253	531,2	2.298
Hierro	Fe _T	0-800	0,25	-	1,1	627,5
Magnesio	Mg ⁺²	100-800	-	-	368,4	630,6
Manganeso	Mn ⁺²	5-350	12,36	19,4	72	224,5
Potasio	K ⁺	0-10	-	-	-	4,31
Sodio	Na ⁺	0-15	-	-	-	6,89
Sulfatos	(SO ₄) ⁻²	800-16.000	1.002	2.540	4.691.4	14.337
pH	-	"0-6"	5,68	4,6	3,5	2,5
SST	-	1.500-22.000	-	2.616	-	19.594

En la **Error! Reference source not found.**, también se observa la fuente de cada elemento del AMD sintético. Como antecedente, podemos decir que, el Cobre, el ion férrico, el ion ferroso y el manganeso tienen su origen desde minerales sulfurados. Por otro lado, el aluminio, el calcio, el magnesio, el sodio y el potasio desde ganga oxidada. Para el AMD sintético, no se considerará

ajuste de los siguientes aniones: Sodio y K no serán considerados para la preparación del AMD sintético, ya que las concentraciones observadas en los distintos AMD indicados en la

Tabla 3, son muy bajas. Cloruros tampoco, ya que el origen de estos pueden ser aguas subterráneas (Mullaney, Lorenz, & Arntson, 2009). Para el caso de sulfatos será por consecuencia de adición de otros cationes y la adición de H₂SO₄.

Tabla 4. Caracterización del AMD sintético

Nombre del elemento	Elemento	Reactivo a usar	AMD-1 [mg/L]	AMD-2 [mg/L]	AMD-3 [mg/L]
Aluminio	Al ⁺³	Al(OH) ₃	20	750	1.500
Calcio	Ca ⁺²	Ca(OH) ₂	15	200	400
Carbonatos	(CO ₃) ⁻²	CaCO ₃	5	330	660
Cobre	Cu ⁺²	CuSO ₄ *5H ₂ O	50	1.250	2.500
Ion ferroso	Fe ⁺²	FeSO ₄ *7H ₂ O	5	50	120
Ion férrico	Fe ⁺³	Fe ₂ (SO ₄) ₃ *6H ₂ O	16	315	630
Magnesio	Mg ⁺²	MgSO ₄ *1H ₂ O	400	400	800
Manganeso	Mn ⁺²	MnSO ₄ *H ₂ O	175	175	350
Sulfatos	(SO ₄) ⁻²	defecto+ H ₂ SO ₄	800	8.000	16.000
pH	-		Medición	Medición	Medición

4.1.1 Definición de cantidad de cationes y aniones.

A continuación, en la

Tabla 5 se indican las cantidades de reactivo a utilizar para la preparación de cada AMD sintético, las cantidades se irán variando según las concentraciones de los AMD sintéticos indicados en la Tabla 4.

Tabla 5. Cantidad de reactivos para la preparación del AMD-1, AMD-2, y AMD-3.

Nombre del elemento	Elemento	PM del reactivo [g/mol]	AMD-1		AMD-2		AMD-3	
			Elemento [mg/L]	Reactivo [mg/L]	Elemento [mg/L]	Reactivo [mg/L]	Elemento [mg/L]	Reactivo [mg/L]
Aluminio	Al ⁺³	78	20	58	750	2.168	1.500	4.336
Calcio	Ca ⁺²	74	15	28	200	370	400	739
Carbonatos	(CO ₃) ⁻²	100	5	8	330	550	660	1.101
Cobre	Cu ⁺²	250	50	196	1.250	4.912	2.500	9.823
Ion ferroso	Fe ⁺²	278	5	25	50	249	120	597

Ion férrico	Fe ⁺³	508	16	143	315	2.864	630	5.728
Magnesio	Mg ⁺²	138	400	2.277	400	2.277	800	4.555
Manganeso	Mn ⁺²	169	175	538	175	538	350	1.077
Sulfatos	(SO ₄) ⁻²	98	2.052	-	7.561	2.073	15.121	4.112

4.2 Pruebas exploratorias para la precipitación de sulfuros de cobre.

4.2.1 Procedimiento de pruebas exploratorias.

- Con las cantidades definidas en la
- Tabla 5 de los AMD-1, AMD-2 y AMD-3 se procedió a preparar las soluciones sintéticas y hacer las pruebas exploratorias, que consistieron en 15 pruebas con su respectivo duplicado indicados en la Tabla 6.
- Las pruebas exploratorias se realizaron en vasos precipitados agitados de 100 [mL], a los cuales se les añadió la solución de AMD sintético a temperatura ambiente.
- Posteriormente se adicionó el reactivo NaHS a cada vaso precipitado conteniendo la solución de AMD, en un 0, 10, 20%, 50% y 80% de exceso de la cantidad estequiométrica (indicado en Tabla 7) y se esperó alrededor de 10 min para que precipite la mayor parte del cobre disuelto de la solución de AMD sintético.
- La conversión de la reacción se chequeó mediante un controlador de pH (debe alcanzar valores constantes).
- Con el fin de determinar si la totalidad del cobre en el AMD precipitó, se tomó una muestra de 20 [mL] con una jeringa de cada vaso precipitado y se filtró con un filtro pirinola de 0,22 µm para así obtener una muestra de clarificado que fue enviada a espectrofotometría de absorción atómica. Además, se midió el potencial Zeta a la superficie del precipitado suspendido en la solución de AMD.
- Finalmente, con el fin de seleccionar el tamaño de poro de la membrana, se tomó una muestra líquida del vaso con precipitados y fue sometida a análisis tamaño de partícula semicuantitativo mediante un análisis y procesamiento de imágenes a través de microscopía óptica.
- Se midieron parámetros como: pH, Eh, SST al inicio y fin de cada prueba, los que también están indicados en la Tabla 8.
- Los pasos desde el a) hasta el g) fueron repetidos para todas las combinaciones entre AMD y NaHS indicadas en la Tabla 6.

Tabla 6. Pruebas exploratorias a 3 soluciones distintas de AMD sintético y a 5 dosificaciones distintas de NaHS.

Pruebas exploratorias					
AMD	NaHS estequiométrico				
	100%	110%	120%	150%	180%
1	2	2	2	2	2
2	2	2	2	2	2

3	2	2	2	2	2
Pruebas totales		30			

Tabla 7. Cantidad estequiométrica y en exceso de NaHS para cada AMD.

Pureza %		67,5			
PM NaHS [g/mol]		56,1			
Dosificación NaHS					
AMD	100% [mg/L] NaHS	110% [mg/L] NaHS	120% [mg/L] NaHS	150% [mg/L] NaHS	180% [mg/L] NaHS
1	65	72	78	98	118
2	1.634	1.797	1.961	2.451	2.941
3	3.268	3.594	3.921	4.901	5.882

Tabla 8. Mediciones y análisis a 3 soluciones distintas de AMD sintético y a 5 dosificaciones distintas de NaSH.

T [°C]	Volumen [mL]	Solución AMD	Dosificación NaHS	Mediciones/análisis	Resultados	Variables críticas	Técnica a emplear
Ambiente	100	1,2,3	100%, 110%, 120%, 150%, 180%	Tamaño de partícula semicuantitativo	Distribución y tamaño partículas	Tamaño partícula	Microscopio óptico y análisis imágenes
				SST (inicio y fin)	Cantidad sólidos suspendidos (NTU)	Cantidad sólidos suspendidos	Turbidímetro
				pH (inicio y fin)	-	-	pH-metro
				Eh (inicio y fin)	-	-	Medidor de ORP
				[Cu] final en AMD	%Cu	-	EAA
				Potencial Z final	-	-	Nanosizer

4.3 Equipos y puesta en marcha del sistema de precipitación-microfiltración a nivel prototipo de laboratorio.

4.3.1 Equipos

El sistema experimental de membranas de microfiltración indicado en la Figura 10 consta de los siguientes componentes:

- ✓ (1) tanque de alimentación de 2 [L], conectado a un sistema de control de temperatura (baño termostático).
- ✓ (2) 1 bomba de alimentación.
- ✓ (3) 1 módulo de membrana
- ✓ (4) 2 manómetros
- ✓ (5) 1 tanque de permeado
- ✓ (6) 5 válvulas
- ✓ (7) 1 balanza
- ✓ (8) 1 sensor de temperatura-pH
- ✓ (9) 1 sensor de Eh
- ✓ (10) 1 agitador
- ✓ Mangueras
- ✓ Conectores de PVC
- ✓ 1 turbidímetro
- ✓ 1 microscopio óptico con análisis de imágenes
- ✓ 2 membranas (una en uso y la otra en remojo para su recuperación)

Las características de la membrana de microfiltración son las siguientes:

- ✓ Marca: TAMI
- ✓ Área: 0,005 [m²]
- ✓ Geometría: Tubular
- ✓ Largo: 25 [cm]
- ✓ Material: cerámica, de capa activa de TiO₂
- ✓ Tamaño de poro: 0,14 [μm]
- ✓ Tipo de flujo: tangencial



Figura 10. Sistema de microfiltración de laboratorio

4.3.2 Puesta en marcha del sistema de precipitación-microfiltración a nivel prototipo de laboratorio.

- a) Se instaló la membrana de microfiltración en el módulo de membrana y posteriormente se conectó el módulo de membrana al sistema de microfiltración como se indica en la Figura 11.
- b) Se fijó la temperatura del proceso en 13°C, como un valor medio de los distintos AMD.
- c) Se midió la permeabilidad hidráulica de la membrana, alimentando al sistema de microfiltración con agua destilada a las presiones transmembrana de 1 bar, 1,5 bar y 2 bar comprobada en el manómetro P1.
- d) Se realizaron mediciones del peso del flujo de permeado cada 10 segundos por medio de una balanza. Para lograr lo anterior, se cerraron las válvulas 1,2 y 3 y se abrieron las válvulas A y B (ver Figura 11)
- e) Se calculó la permeabilidad hidráulica de la membrana según la Ecuación 30. El valor obtenido es el valor con el que se calculó el porcentaje de recuperación de la membrana después de cada lavado de cada test (Ecuación 31).
- f) Se repitió desde el paso a) hasta el e) por cada test y por ende por cada lavado de la membrana.

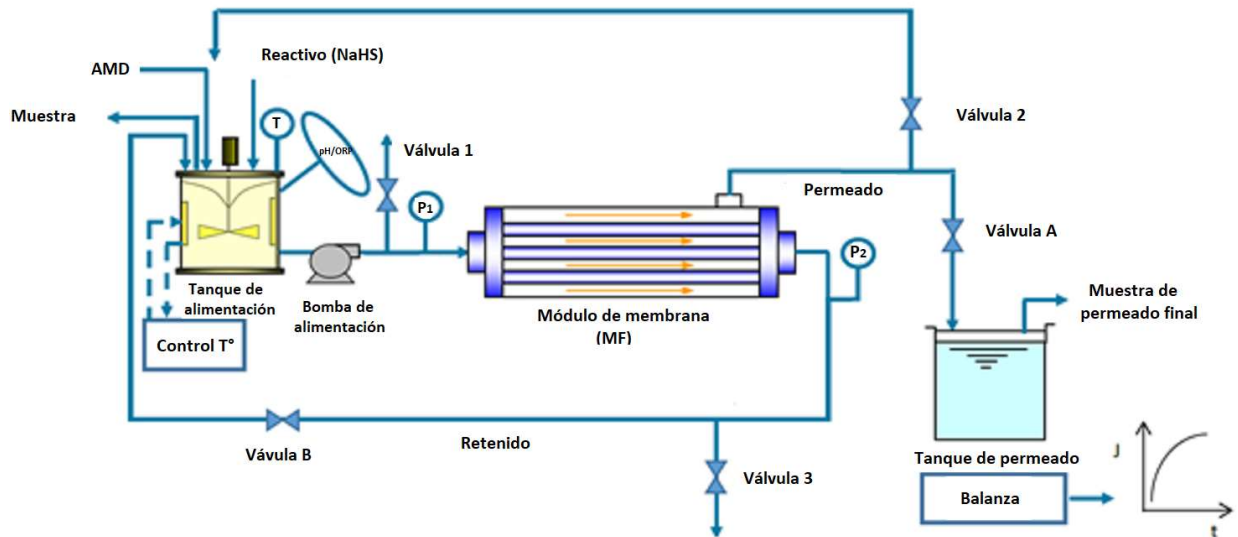


Figura 11. Esquema del sistema de microfiltración para el tratamiento del AMD sintético. P es manómetro, F es flujómetro y T es sensor de temperatura y sensor de Eh.

4.4 Determinar la presión transmembrana crítica y Flux límite para la membrana de microfiltración a emplear y limpieza química de membranas.

4.4.1 Presión transmembrana crítica y flux límite.

En este paso se determinará la presión transmembrana crítica (TMP_{critic}), el flux límite (J_L : flujo de permeado por área). Las membranas por utilizar serán mono-tubulares de cerámica ($0,005 [m^2]$ de área de transferencia) con un tamaño de poro de $0,14 [\mu m]$ y que fue seleccionado en el punto 4.2.1 de esta metodología. Con el fin de evitar o minimizar el ensuciamiento de la membrana de microfiltración, se deberá operar en la zona subcrítica (debajo de la presión transmembrana crítica), donde el ensuciamiento puede ser reducido (Pollice et al., 2005).

- Se aplicó el procedimiento de instalación indicado en el punto 4.3.2 pero en vez de usar agua pura se usó 2 [L] de solución de AMD-3 sintético.
- Se instaló el agitador y se fijó su funcionamiento en 250 [rpm].
- Se instalaron los sensores de pH y ORP.
- Se adicionó la solución de 150% NaHS correspondiente al AMD-3. Las dosificaciones empleadas emplear se indican en la Tabla 7.
- Se esperó 10 minutos con la finalidad de que todo el NaHS reaccione y se chequeó la conversión de la reacción usando un sensor de pH (pH debe mantenerse constante).
- Se tomó una muestra de 50 [mL] del tanque de alimentación con el fin de realizar los análisis indicados en la Tabla 10.

- g) Una vez que la conversión de la reacción finalizó, válvulas 1,2 y 3 fueron cerradas y válvulas A y B abiertas, con el fin de obtener permeado y la recirculación del retenido.
- h) Se fijó el flujo de alimentación en 250 [mL/min] y se dio partida a la bomba.
- i) Se fijó la presión de operación en 1 bar (presión de la transmembrana se midió por manómetros P1 y P2).
- j) El flujo de permeado fue medido usando una balanza la cual registró el peso del flujo cada 10 segundos.
- k) Se detuvo la bomba de alimentación cuando quedaban 500 [mL] de AMD sintético en el tanque de alimentación.
- l) Se tomo una muestra de 50 [mL] tanto del retenido como del permeado para envío a análisis indicados en la Tabla 10.
- m) Se repitió desde el paso a) hasta el l) para diferentes presiones (indicadas en la Tabla 9) con el fin de obtener la curva de Flux versus la presión transmembrana. Con los valores de J_{im} y TMP_{crit} , se definió el valor de presión óptima transmembrana, para ser utilizado en las siguientes etapas.
- n) Un total de 3 test indicados en detalle en la Tabla 9 fueron realizados. Los análisis y mediciones para cada test se encuentran indicados en la Tabla 10

Tabla 9. Experimentos para determinación de PTM crítica y FLux límite.

	TMP [bar]		
	1	2	3
AMD-3 y NaSH 150%	1	1	1

Tabla 10. Condiciones operacionales, mediciones y análisis, resultados y variables críticas asociadas por cada test a realizar

T [°C]	Flujo [mL/min]	TMP [bar]	Tamaño de poro	Solución sintética de AMD	Dosificación de NaHS	Mediciones/Análisis	Resultados	Variables críticas	Técnicas de medición
15	250	1,2 y 3	0,15 μ m	3	150%	presión transmembrana	TMP_{crit}	TMP_{crit}	manómetro
						flux	J_L	J_L	balanza
						sólidos suspendidos totales (flux permeado)	(NTU)	cantidad de sólidos suspendidos totales	turbidímetro
						[Cu] AMD (al final)	%Cu	-	espectroscopia de absorción atómica (EAA)
						Time	-	-	cronómetro
						pH (al inicio y al final)	-	-	pHmetro

4.4.2 Limpieza química de membranas.

Con la finalidad de poder reusar las membranas y evitar altos costos de adquisición, se hace necesario aplicar un procedimiento de lavado y recuperación de estas. Es por esto, que se empleó según el mejor resultado obtenido, una solución de lavado innovadora consistente en glicina-peróxido (Oraby & Eksteen, 2014) o soluciones comúnmente usadas, comprobadas y ya estudiadas por varios autores (Singh, 2015; Ning, 2011) que incluyen ácido nítrico, HCl o cianuro

4.4.2.1 Solución de glicina-peróxido.

- **Pruebas de disolución de cobre en vasos precipitados.**

Se utilizó las siguientes soluciones de lavado de membranas, que se encuentran detalladas según las cantidades utilizadas en la Tabla 11.

- Solución 1: Glicina: 0,3 M; peróxido 1%
- Solución 2: Glicina: 0,6 M; peróxido 2%
- Solución 3: Glicina: 1,5 M; peróxido 4%
- Solución 4: Glicina: 3 M; peróxido 8%

Tabla 11. Cantidad de glicina-peróxido a utilizada para cada solución de lavado.

solución	Glicina		Peróxido
	M [mol/L]	[g/L]	% peso
1	0,3	22,5	1%
2	0,6	45	2%
3	1,5	112,6	4%
4	3	225,2	8%

Antes de aplicar las soluciones descritas en la Tabla 11 directamente a la membrana, se realizaron pruebas de disolución de precipitados de cobre.

- Se aplicó la solución 1 de glicina-peróxido (indicada en la Tabla 11) al vaso con precipitados de cobre obtenidos de combinación de AMD-3 + 150% NaHS (ver dosificaciones en Tabla 7).
- Se mantuvo el pH de la solución AMD-3 + 150%NaHS en 11 (usar NaOH).

- c) Se midió el tiempo que toma disolver los precipitados de cobre. Otros análisis y mediciones se indican en la Tabla 12.
- d) Se tomo registro fotográfico.
- e) Se repitieron los pasos desde el punto a) hasta el d) para cada solución indicada en la Tabla 11.

Tabla 12. Condiciones y mediciones por realizar para la disolución de precipitados a la mayor concentración de cobre en el AMD y la mayor dosificación de NaSH

T [°C]	Volumen [mL]	Solución sintética de AMD	Dosificación de NaHS	Mediciones /análisis	Resultados	Variables críticas	Técnicas de medición
Ambiente	25	3	150%	Sólidos suspendidos totales (antes y después de agregar la solución glicina-peróxido)	Cantidad de sólidos suspendidos totales (NTU)	Cantidad de sólidos suspendidos totales	Turbidímetro
				Tiempo	-	-	Cronómetro
				pH (inicio y al final)	-	-	pH-metro
				Registro fotográfico (al inicio y al final)	-	-	Cámara

4.4.2.2 Solución de lavado con una mezcla de ácido clorhídrico- ácido nítrico y agua pura.

Debido a que la literatura indica que ácidos como el ácido nítrico, clorhídrico, sulfúrico y cítrico son comúnmente utilizados para remover sales y metales precipitados de membranas (Singh, 2015; Ning, 2011), se utilizó una solución de HCl al 37% p.a., más HNO₃ al 65% p.a., y agua pura en una relación de volumen de 1:1:1 respectivamente, manteniendo el potencial oxido reducción por sobre los 750 [mV], con el fin de evitar la producción de S⁰ (como se puede ver en el diagrama de la Figura 6).

4.4.2.3 Procedimiento de lavado químico.

- a) Se retiró la membrana del sistema de microfiltración (Figura 11).
- b) Se realizó un lavado externo con la solución de lavado (desde el punto 4.4.2.1 o punto 4.4.2.2) con la finalidad de extraer residuos superficiales (realizar el lavado con una jeringa de 20 [mL]).

- c) Se dejó la membrana en un recipiente cubierta completamente con la solución de lavado óptima, por un tiempo mínimo de 6 horas.
- d) Una vez terminado el tiempo definido en la parte c), se retiró la membrana del recipiente y se realizaron lavados externos e internos con la solución de lavado diluida al 50% (ayudarse con una jeringa, al menos 20 veces).
- e) Se continuó con lavados externos e internos de la membrana con agua destilada, además se agregó presión en el interior de la membrana tapando uno de sus extremos (realizar esto al menos unas 50 veces).
- f) Se instaló nuevamente la membrana en el sistema de microfiltración (Figura 11)
- g) Se realizaron los pasos indicados en el punto 4.3.2
- h) Si el valor calculado de la recuperación de la membrana según la Ecuación 31 es menor a un 80%, se deberá repetir el procedimiento desde el punto c) aumentando el tiempo de remojo de la membrana.

Tabla 13. Mediciones y análisis para pruebas de lavado de membranas.

T [°C]	Volumen [mL]	Pruebas	Mediciones/análisis	Resultados	Variables críticas	Técnicas de medición
Temperatura ambiente	150	Limpieza de membranas	Flux de permeado	J	Flux	Balanza
			Tiempo	-	-	Cronómetro
			pH (inicio)	-	-	pH-metro
			Recuperación de membrana	%	Flux	Ecuación 31

4.5 Determinar las condiciones operacionales óptimas del proceso de microfiltración, usando la presión transmembrana óptima.

4.5.1 Pruebas de determinación condiciones operacionales óptimas.

En esta etapa se determinó el porcentaje de cobre y otros cationes recuperados desde el proceso de microfiltración.

- a) Se siguió el procedimiento indicado en el punto 4.4.1 con la presión transmembrana óptima obtenida desde el punto 4.4.1 de esta metodología (presión de la transmembrana será medida por manómetros P1 y P2).
- b) Se repitió el paso indicado en a) para diferentes AMD (indicadas en la Tabla 14) con el fin de obtener las condiciones operacionales óptimas de cada AMD. Un total de 9 test con sus respectivos duplicados fueron realizados
- c) Los análisis y mediciones realizados para cada test se encuentran indicados en la Tabla 15.

Tabla 14. Pruebas operacionales a 3 distintas soluciones de AMD y 3 distintas dosificaciones de NaSH.

AMD	Dosificación estequiométrica de NaHS		
	100%	120%	150%
1	2	2	2
2	2	2	2
3	2	2	2

Tabla 15. Condiciones operacionales, mediciones y análisis, resultados y variables críticas asociadas a cada test a realizar.

T [°C]	Flujo [mL/min]	TMP [bar]	Tamaño de poro	Solución AMD	Dosificación NaSH	Mediciones/ análisis	Resultados	Variables críticas	Técnica a emplear
13	250	desde punto 4.4.1	Desde punto 4.2.1	1,2,3	100%, 120% y 150%	Tamaño de partícula semicuantitativo (en el tanque de alimentación antes de alimentar a la membrana)	Tamaño de partícula	Tamaño de partícula	Microscopio óptico y análisis imágenes
						SST (inicio y permeado)	Cantidad de SST (NTU)	Cantidad de SST	Turbidímetro
						Flux	Flux vs t	Flux	Balanza
						pH (durante)	-	-	pH-metro
						Eh (durante)	-	-	Medidor ORP
						Tiempo	-	-	Cronómetro
						%Cu (tanque antes de alimentar a la membrana y en el flux de permeado)	Rec. Cu	Rec. Cu	EAA
						[Cu] y otros cationes precipitados en el retenido.	Rec. Cu vs t	Rec. Cu total	XRF (fluorescencia de rayos X)

5 Resultados y discusión.

5.1 Pruebas exploratorias de precipitación de sulfuros de cobre a distintas dosificaciones de NaHS (sulfhidrato de sodio) y concentraciones de cobre en el AMD.

A continuación, en el Gráfico 1 se presentan los resultados del cobre precipitado contenido en el AMD-1 (50 [ppm] de cobre), AMD-2 (1250 [ppm] de cobre) y AMD-3 (2500 [ppm] de cobre), a las dosificaciones estequiométricas de NaHS respecto a cobre de 100%, 110%, 120%, 150% y 180% con sus respectivos duplicados. Se observa que se logra precipitar el 100% del cobre a una dosificación de 150% de NaHS para los 3 AMD. Además, se observa una clara tendencia de aumento en el porcentaje de cobre precipitado a medida que aumenta la dosificación de NaHS y a medida que aumenta la concentración de cobre en el AMD. Es interesante observar que no se logra precipitar el cobre al 100% con dosificaciones estequiométricas de 100% NaHS, en cambio a 150% estequiométrico de NaHS si se logra precipitar el 100% del cobre, esto podría implicar que el exceso de NaHS (50% más que el estequiométrico), se puede deber a que otras especies metálicas contenidas en el AMD pueden estar precipitando, por ende, consumiendo NaHS, la problemática anterior será abordada en mayor detalle en las pruebas de operación en el punto 5.4 de los resultados. Debido a los resultados obtenidos se utilizarán las dosificaciones estequiométricas de 100%, 120% y 150% de NaHS para cada AMD en estudio en las pruebas operacionales del punto 5.4.

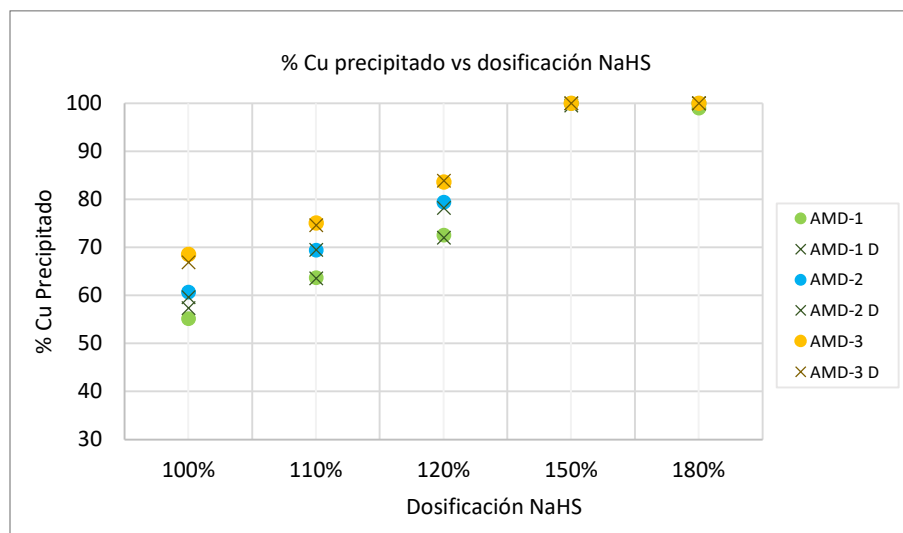


Gráfico 1. % Cu precipitado vs dosificación NaHS para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3

Con respecto a los datos de Eh presentados en el Gráfico 2, se puede apreciar que efectivamente el valor disminuye a medida que hay mayor adición de NaHS. En el caso del AMD-1 el valor de Eh va desde 520 [mV] a -39 [mV]. Para el AMD-2 el valor se mueve entre 514 [mV] y -98,5 [mV] y por último el AMD-3 desde 503 [mV] a -114,4 [mV]. El rango total donde se movieron los valores de Eh fueron entre 520 [mV] a -114,4 [mV]. Lo anterior se debe a que el NaHS al ser un agente reductor logra que el AMD pase de un ambiente oxidante a uno reductor, lo que conlleva a que el compuesto de interés que es el Cu, precipite como CuS.

Al observar la forma de las curvas de Eh vs NaHS (Gráfico 2), se aprecian dos zonas de estabilidad del Eh independiente la adición de NaHS, la primera zona corresponde a las dosificaciones entre 100% hasta el 120% NaHS y la segunda zona entre 150% a 180% NaHS. Debido a lo anteriormente mencionado se puede concluir que la reacción de óxido-reducción ocurre cuando el Eh disminuye provocado por la reacción de sulfidación y que sobre 120% NaHS se empezaría a formar otra especie diferente al CuS y que posiblemente sea S elemental.

Al analizar en detalle las zonas de la curva de Eh vs NaHS (Gráfico 2), se puede concluir que para la primera zona de caída de Eh correspondientes al rango entre 0 y 100% NaHS es altamente probable que esté ocurriendo la formación de CuS, luego en la zona plana entre 100% y 120% NaHS ocurra la reducción de ion férrico a ion ferroso, luego la precipitación de FeS y finalmente dado el exceso de H₂S, ocurra la oxidación del H₂S a S⁰. Lo anteriormente comentado es solo una hipótesis, ya que todas las reacciones involucradas son altamente complejas y normalmente ocurren en simultáneo, pero las zonas planas en estas curvas demuestran que hay reacciones de oxidación o reducción. Para complementar la hipótesis anterior podemos mencionar que el límite de Eh entre el ion ferroso y el ion férrico es bastante alto, por ello se propone que la primera zona plana entre 100% a 120% NaHS es esta reacción. En cambio, el límite de estabilidad del azufre elemental es en torno al 0 [mV] por ende tiene sentido que se esté formando cuando ya no existan metales con los cuales reaccionar y sea consumido por el oxígeno.

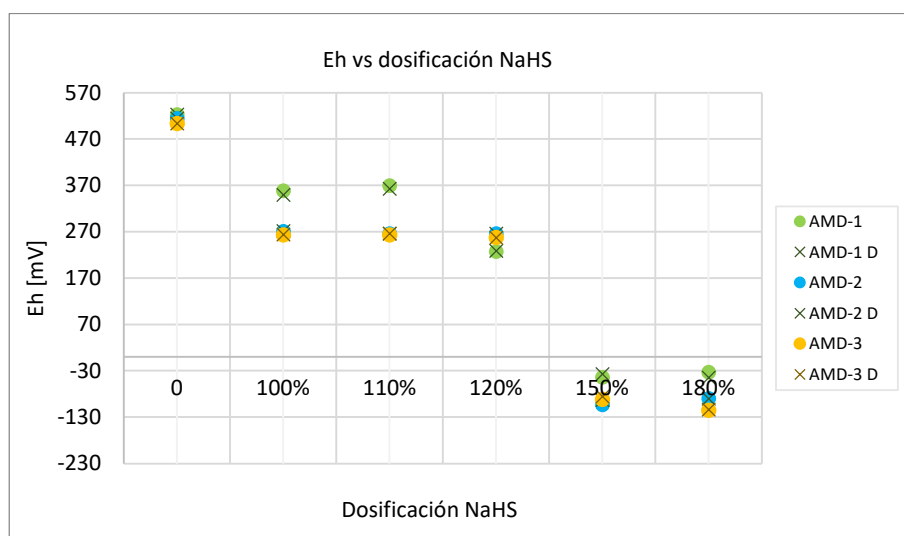


Gráfico 2. Eh vs dosificación NaHS para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3

En el Gráfico 3, se presentan los resultados del valor de pH a las dosificaciones estequiométricas de 100%, 110%, 120%, 150% y 180% con sus respectivos duplicados de NaHS para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3. Se observa que para los 3 AMD los valores de pH son muy similares, o sea, cada AMD mantiene relativamente constante su pH independientemente de la dosificación de NaHS .

Eso sí, cabe destacar que a medida que aumenta la concentración de cationes y aniones en el AMD, aumenta el pH de la solución, siendo mayor la diferencia para el AMD-1 que presenta valores sobre 2,1 y para el AMD-2 y AMD-3 valores de pH bajo 1,58 y 1,36 respectivamente.

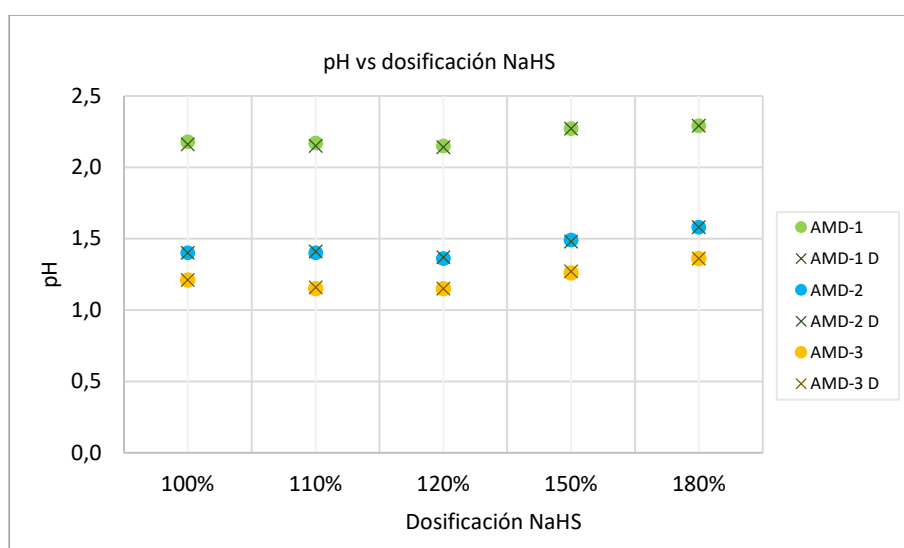


Gráfico 3. pH vs dosificación NaHS para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3

En el Gráfico 4, se pueden observar los valores de potencial zeta a las dosificaciones estequiométricas de 100%, 110%, 120% de NaHS con sus respectivos duplicados para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3. Valores que para el AMD-1 están en el rango de entre -18,2 [mV] a -23,7 [mV]. Para el AMD-2 entre -5 [mV] y -19,9 [mV] y para el AMD-3 desde -7,3 [mV] a -19,3 [mV].

Según Mokone, van Hille, & Lewis, 2010, el valor del potencial zeta es sustancialmente más negativo para partículas de sulfuro de cobre producidas en presencia de un exceso de concentración de sulfuros, que las que fueron producidas en la ausencia de exceso de sulfuros. Esto sugiere una situación donde la alta sobresaturación resultó en la rápida agregación de una gran cantidad de partículas pequeñas, seguido por la adsorción del exceso de sulfuro en la superficie de la partícula, impartiendo la carga negativa y por eso convirtiendo a las partículas en estables. La superficie cargada suprime la agregación de las

partículas, resultando en una reducción sustancial en el tamaño medio de la partícula. Las pequeñas partículas altamente cargadas fueron estabilizadas en la suspensión, lo que resulta en pobres características de sedimentación.

Para el caso de los 3 AMD, podemos observar en el Gráfico 4 que existe una clara tendencia de disminución del potencial zeta a medida que aumenta la dosificación de NaHS, esto implicaría que efectivamente el exceso de NaHS provocó una adsorción del exceso de sulfuro en la superficie de la partícula impartiendo la carga negativa. Además, de los 3 AMD, el AMD-1 independientemente de la dosificación de NaHS, presenta los valores más negativos de potencial zeta, lo que puede ser un problema para la separación sólido-líquido ya que según Mokone, van Hille, & Lewis, 2010, las partículas altamente cargadas y estabilizadas suprimen la agregación de partículas, afectando la separación de las partículas desde las soluciones en los procesos de sedimentación.

Ya que el adicionar NaHS en exceso provocaría solo el aumento de la concentración de sulfuros en el AMD y por ende un potencial zeta más negativo no entregando ninguna información adicional ni concluyente al comportamiento de las partículas, se decidió, no realizar mediciones de potencial zeta para las dosificaciones de 150% y 180% de NaHS y para las pruebas operacionales indicadas en el punto 5.4 de los resultados.

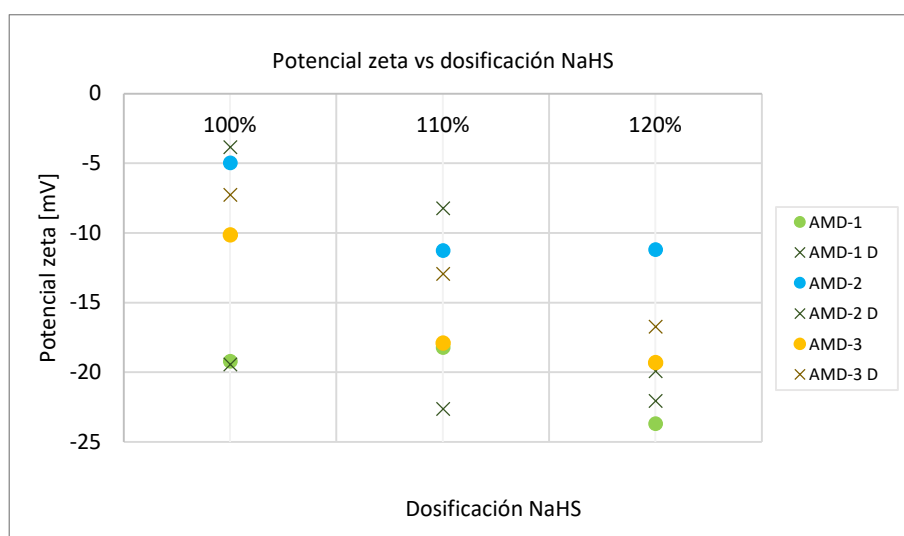


Gráfico 4. Potencial zeta vs dosificación NaHS para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3

El tamaño de partícula obtenido a las dosificaciones estequiométricas de 100%, 110%, 120%, 150% y 180% de NaHS con sus respectivos duplicados del AMD-1, AMD-2 y AMD-3 se presentan en el Gráfico 5. Se observa que el tamaño promedio de partícula para el AMD-1 es de $17,6 \pm 5,9$ [μm]. Para el AMD-2, es de $33,0 \pm 7,1$ [μm]. Para el AMD-3 el tamaño promedio de partícula es de $32,1 \pm 5,4$ [μm]. .

En el Gráfico 5 se observa que el AMD-2 y AMD-3 poseen menor tamaño de partícula a medida que aumenta la dosificación de NaHS, lo que se correlaciona con lo que plantea Mokone, van Hille, & Lewis, 2010 y con el valor del potencial Zeta obtenido en el Gráfico 4, sin embargo para el caso del AMD-1, se ve que a mayor dosificación de NaHS aumenta el tamaño de partícula. Los resultados mencionados anteriormente no son concordantes, ya que existen grandes diferencias entre las muestras y sus duplicados, esto se debe a que el tamaño de partícula fue obtenido por análisis semicuantitativo el que no incluye un análisis estadístico de la forma, de los máximos y de los mínimos del tamaño de partícula, además se debe tener en cuenta que éstas son pruebas experimentales realizadas en vasos precipitados solo con el fin de estimar un tamaño de partícula para la elección del tamaño de membrana a utilizar.

Debido a los tamaños promedio de partícula obtenidos para AMD-1, AMD-2 y AMD-3 se decidió usar la membrana de microfiltración de tamaño 0,14 [μm] para asegurar una correcta separación por tamaño de partícula. Además, es relevante mencionar que el exceso de sulfuro más oxígeno promueve la generación de azufre elemental (ASCE, 1989) según la Ecuación 29, lo que afecta la agregación de precipitados de cobre, ya que al adherirse superficialmente se disminuye la superficie de contacto afectando la hidrofobicidad de estos (Gim-Krumm, et al., 2019) y manteniendo los precipitados como ultrafinos los que dificultan la separación sólido-líquido.

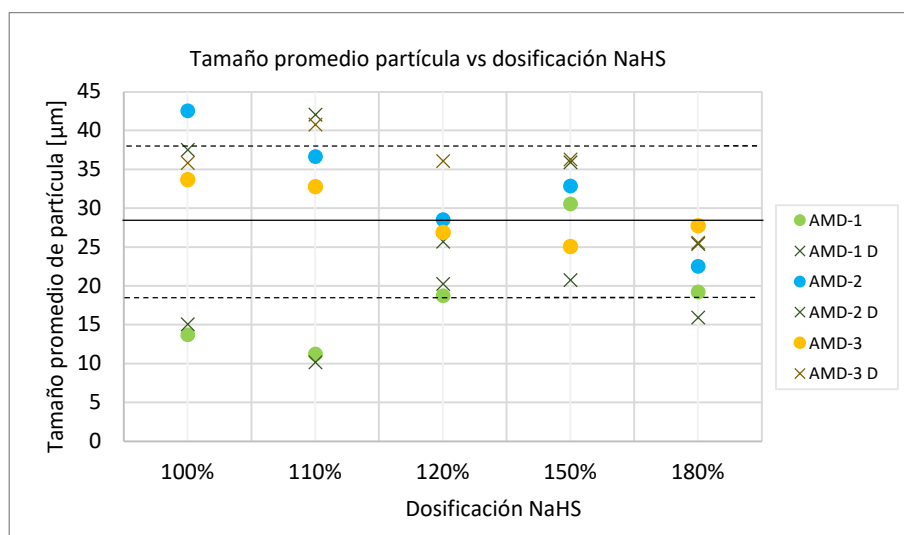


Gráfico 5. Tamaño promedio de partícula vs dosificación NaHS para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3

5.2 Presión transmembrana crítica y Flux límite para la membrana de microfiltración a emplear, usando la mayor concentración de AMD sintético y la mayor dosificación de NaHS.

En el Gráfico 6, se presenta el flux promedio cada 30 segundos (calculado según Ecuación 30) versus el tiempo de las pruebas a 1 Bar, 2 Bar y 3 Bar realizadas para el AMD-3 a una dosificación de 150% NaHS. Se destaca que a medida que el tiempo avanza el Flux va disminuyendo, para los tres casos. El valor de Flux para la condición de 2 Bar y 3 Bar presenta un mayor flux al inicio que para la condición de 1 Bar, aunque el valor final de Flux es similar para la condición de 1 Bar y 3 Bar.

Abdelrasoul, Doan, & Lohi, 2013 proponen que las curvas de Flux vs tiempo siguen la tendencia de tres fases, la primera que muestra una caída abrupta del Flux, la segunda fase donde el flux cae gradualmente y la tercera fase de flux constante. En el Gráfico 6, se puede observar claramente lo indicado por Abdelrasoul, Doan, & Lohi, 2013 respecto a la fase I (caída abrupta flux), la cual se cumple para las curvas de flux a la presión transmembrana de 2 Bar y 3 Bar, en cambio la presión transmembrana de 1 bar no presenta este comportamiento, lo que se puede deber a que la concentración de cationes y aniones del AMD-1 es mucho menor en comparación con el AMD-2 y AMD-3. La fase II (disminución gradual del flux), se presenta para las 3 presiones transmembrana, en cambio en la fase III (flux estable) se observa estabilización para las presiones de 1 y 3 Bar no así para la presión de 2 Bar. Lo anteriormente mencionado es un buen signo del comportamiento de los precipitados para su posterior separación sólido-líquido por medio de membranas de microfiltración.

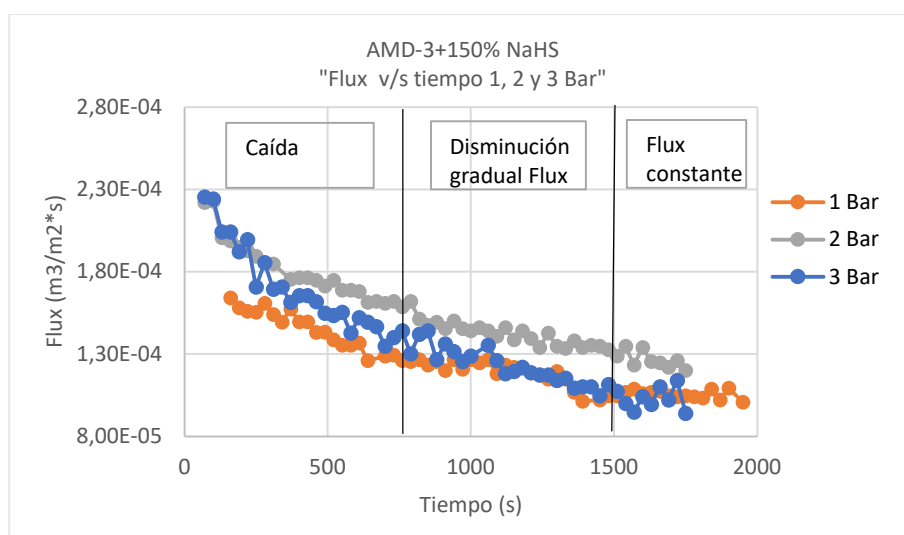


Gráfico 6. Flux a 1 Bar para el AMD-3 + 150% NaHS

Según (Field, et al., 1995) el flujo crítico se puede determinar observando el tipo de comportamiento que presenta el Flux vs TMP e identificándolo como flujo crítico fuerte (J_{cs}) o como flujo crítico débil (J_{cw}) lo que se puede observar la Figura 3.

Para poder definir el flujo crítico y la presión transmembrana crítica del AMD3 + 150% NaSH se debe hacer una comparación entre el Flux hidráulico y el Flux del AMD-3 en función de la presión transmembrana, comparación observada en el Gráfico 7. Al verificar la literatura en las Figura 3, se observa en el Gráfico 7 claramente que el Flux del AMD-3 presenta un comportamiento de flujo crítico débil (J_{cw}) ya que presenta un ensuciamiento inmediato de la membrana y la curva avanza por debajo de la curva del Flux hidráulico. Una vez definido el tipo de flujo crítico débil, debemos analizar el punto crítico del Flux AMD-3, para esto usamos como referencia la Figura 4 (Seriche, 2018) y aplicándola al Gráfico 8 podemos ver que la TMP crítica es de 1,8 Bar y un Flux crítico de $1,30 \times 10^{-4} \text{ [m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}]$. Debido a lo anterior y a que la presión crítica está muy cercana a la presión transmembrana límite es que operaremos en las pruebas de operación a 1 Bar y así resguardar la integridad física de la membrana.

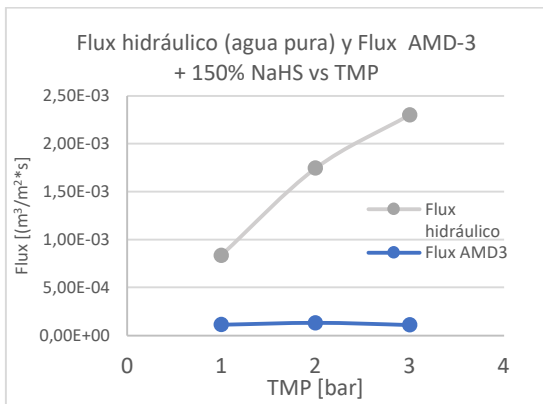


Gráfico 7. Flux hidráulico y Flux AMD-3 + 150% NaHS a 1 Bar, 2 Bar y 3 Bar.

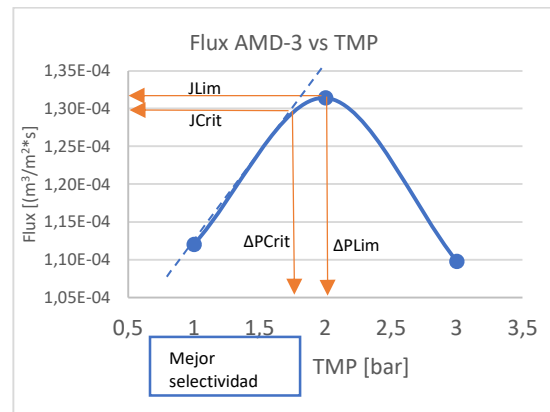


Gráfico 8. Flux AMD-3 + 150% NaHS a 1 Bar, 2 Bar y 3 Bar.

5.3 Lavado de membranas con solución de HCl-HNO₃ y solución de glicina-peróxido

5.3.1 Lavado de membranas con solución de HCl-HNO₃

Los resultados en % de recuperación de membrana obtenidos de los lavados con solución de HCl-HNO₃- agua pura se pueden observar en la Tabla 16, valores obtenidos en la mayoría de los casos por sobre el 87% de recuperación, siendo que el límite inferior para volver a reutilizar la membrana era de 85%. Por lo tanto, se concluye que la solución de HCl-HNO₃ es una excelente solución de lavado en periodos cortos de tiempo para las membranas. La recuperación de la membrana se basa en la comparación del valor de permeabilidad hidráulica final obtenido después de realizar los lavados con el valor de la permeabilidad hidráulica inicial (considera agua pura), para más detalles de cálculos dirigirse a Ecuación 31.

Tabla 16. Recuperaciones de las membranas con solución de lavado de HCl-HNO₃

% Recuperación membrana	Tiempo de remojo [h]
75,2	12 horas
75,4	12 horas
87,6	12 horas
89,3	12 horas
90,8	12 horas
91,0	12 horas
91,5	12 horas
94,0	12 horas
94,5	12 horas
95,7	12 horas
96,0	12 horas
96,1	12 horas
96,3	12 horas
96,5	12 horas
96,6	12 horas
97,2	12 horas
97,6	12 horas
99,1	12 horas
100	12 horas
100	12 horas
100	12 horas

5.3.2 Lavado de membranas con solución de glicina-peróxido

Una alternativa ecológicamente amigable a la solución de HCl-HNO₃ es utilizar una solución de lavado de glicina-peróxido. Según investigaciones realizadas por Oraby y Eksteen, 2014 soluciones de 0,3M de glicina y 1% peróxido muestran resultados prometedores en disolución de minerales de sulfuros secundarios de Cu, como la covelina o calcosina.

Con el fin de validar la eficacia de la solución de glicina-peróxido, se realizaron pruebas de disolución de precipitados de cobre en vasos precipitados a una concentración de 0,3M de glicina y 1% de peróxido, las cuales no mostraron resultados visuales de dilución de precipitados para el AMD-3 (2500 [ppm] Cu) + 150% NaHS, por lo que se aumentó la concentración gradualmente hasta que a valores de 3M de glicina y 8% de peróxido se observó disolución de precipitados.

Solución 1: AMD-3; 150% NaHS; Glicina: 3 M; peróxido 8%; pH 11

Solución 2: AMD-3; 150% NaHS; Glicina: 6 M; peróxido 16%; pH 11

Solución 3: AMD-3; 150% NaHS; Glicina: 9 M; peróxido 24%; pH 11

Como se puede observar en la Tabla 17, la mayor disolución se logra con la solución 3, consistente en glicina a una concentración de 9M y peróxido al 24% a pH 11 para el AMD-3 a 150% NaHS. Debido a esto es que se utiliza esta solución para el lavado de membranas.

Tabla 17. Pruebas de disolución de precipitados de Cu a distintas soluciones de glicina-peróxido.

AMD-3	Tiempo [min]	pH inicio	ORP inicio	NTU inicio	pH final	ORP Final	NTU	Cu [mg/L]	% disolución de Cu
Solución 1	12 h	1,55	243,8	5000	11,19	-92,1	809	1485,2	59,4
Solución 1 duplicado	12 h	1,55	243,8	5000	11,39	-97,4	892	1493,6	59,7
Solución 2	12 h	1,55	243,8	5000	11,26	-134,9	314	1388,8	55,6
Solución 2 duplicado	12 h	1,55	243,8	5000	11,25	-90	378	1528,8	61,2
Solución 3	12 h	1,55	243,8	5000	11,2	-208,2	235	1764	70,6

A continuación, en la Tabla 18, se presentan los resultados de recuperación de membranas realizadas con la solución de lavado de glicina 9M y peróxido al 24% a pH 11. Se observa que a medida que aumentan las horas de remojo aumenta también la recuperación de la

membrana llegando a valores tan altos como 99% aunque en 10 días, aun así, es un muy buen indicador de la efectividad de esta solución.

Debido al alto tiempo de remojo de la solución de lavado de glicina-peróxido y a que los valores de % de recuperación de membranas estaban al límite (se fijó un 85% de recuperación para la reutilización de las membranas), se decidió ocupar la solución de lavado de HCl+HNO₃+agua pura y dejar para estudios posteriores el efecto de la glicina-peróxido como solución de lavado. El cálculo de recuperación de membranas se detalla en la Tabla 13.

Tabla 18. Recuperaciones de las membranas con solución de lavado de glicina-peróxido

% Recuperación membrana	Solución lavado glicina-peróxido
78,8	12 horas
80,8	6 horas
84,0	12 horas
84,4	12 horas
84,6	12 horas
87,2	12 horas
93,6	12 horas
99,3	10 días

5.4 Condiciones óptimas de operación del proceso de microfiltración a diferentes concentraciones de Cu en el AMD y dosificaciones estequiométricas de NaHS, con la finalidad de cuantificar el Cobre recuperado como sulfuros de cobre.

En el Gráfico 9, se presentan los valores promedio de Flux cada 30 segundos (para detalles de cálculos dirigirse a Ecuación 30) obtenidos para los AMD-1, AMD-2 y AMD-3 a las dosificaciones estequiométricas de 100%, 120% y 150% de NaHS. Se observa que a medida que aumenta la concentración de cationes y aniones en el AMD, disminuye de manera considerable el Flux promedio, por ende, el AMD-3 y el AMD-2 presentan valores mucho menores de Flux promedio que el AMD-1. En cuanto a la incidencia en la dosificación de NaHS se puede concluir que a medida que aumenta la dosificación de NaHS disminuye el Flux promedio. Todo esto debido a la mayor formación de precipitados que aumenta el ensuciamiento en las membranas (Bacchin, Aimar, & Field, 2006).

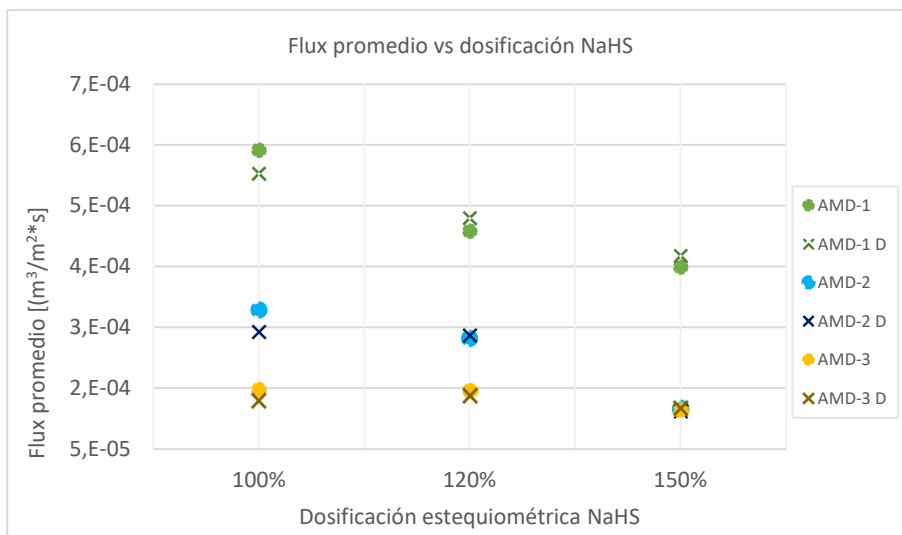


Gráfico 9. Flux promedio vs dosificación estequiométrica de NaHS para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3.

A continuación, en los Gráfico 10, Gráfico 11 y Gráfico 12 se muestran los resultados obtenidos de las curvas de flux promedio cada 30 segundos (para detalle de cálculos dirigirse a Ecuación 30) vs el tiempo obtenidos a 1 Bar para cada AMD con sus respectivas dosificaciones estequiométricas NaHS. Se puede observar que todas las curvas presentan una tendencia a la disminución del flux.

Para el AMD-1(Gráfico 10) las curvas presentan una caída gradual pero aun así en los segundos finales (cerca de 500 s) las curvas no son capaces de estabilizarse y continúa la disminución del flux no presentando el comportamiento indicado por Abdelrasoul, Doan, & Lohi, 2013 en la Figura 5. En el caso del AMD-2 (Gráfico 11) las curvas sí presentan una caída abrupta del flux al inicio y después una disminución gradual y en los últimos segundos (cerca de 800 s) las curvas a la dosificación de 100% y 120% NaHS no son capaces de estabilizarse pero sí a 150% NaHS. Finalmente, para el AMD-3, las curvas de flux cumplen cabalmente con lo indicado en la Figura 5, en la fase I de caída abrupta del flux, la fase II de caída gradual del flux y en la fase III la tendencia a estabilizarse el flux (cerca de los 1500 s). El comportamiento de estas curvas principalmente a concentraciones mayores a 1.250 [ppm] de Cobre (AMD-2) en el AMD (independientemente de la dosificación de NaHS) nos dan buenas señales de que el proceso de separación de precipitados de cobre mediante membranas de microfiltración puede ser una alternativa viable para la recuperación de cobre desde el AMD.

La no estabilización del flux en la fase III principalmente en el AMD-1 se puede deber a uno de los tipos de ensuciamiento que sufrió la membrana, probablemente debido a que partículas ultrafinas no se agregaron y se acumularon en la superficie de la membrana bloqueando los poros entre otros tipos de ensuciamiento indicados por Bacchin, Aimar, & Field, 2006..

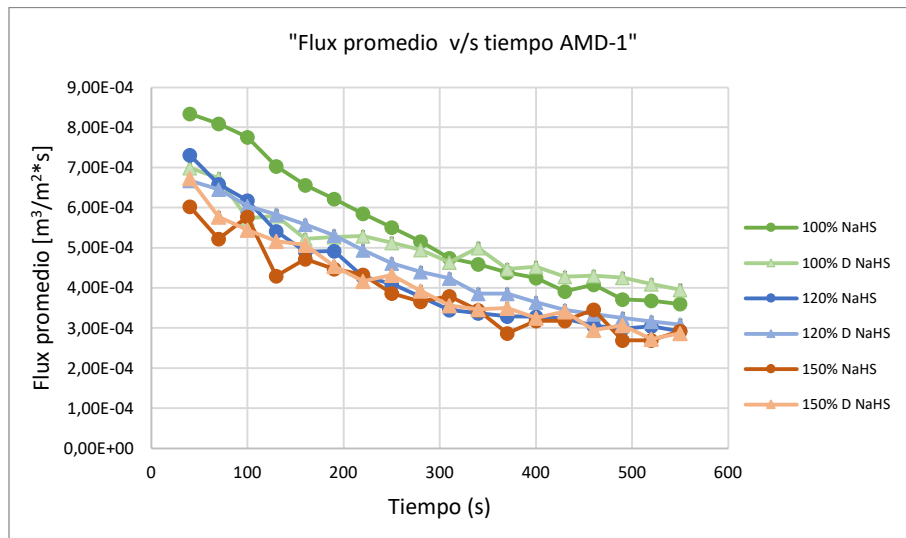


Gráfico 10. Flux promedio cada 30 [s] vs tiempo para el AMD-1.

En el gráfico 11, se presenta para la curva de flux del AMD-2 a las dosificaciones de 100% y 120% NaHS una caída brusca del flux a aproximadamente a los 650 [s], esto se puede deber a que la presión transmembrana fue controlada manualmente lo que puede haber alguna inestabilidad en los datos registrados por la balanza.

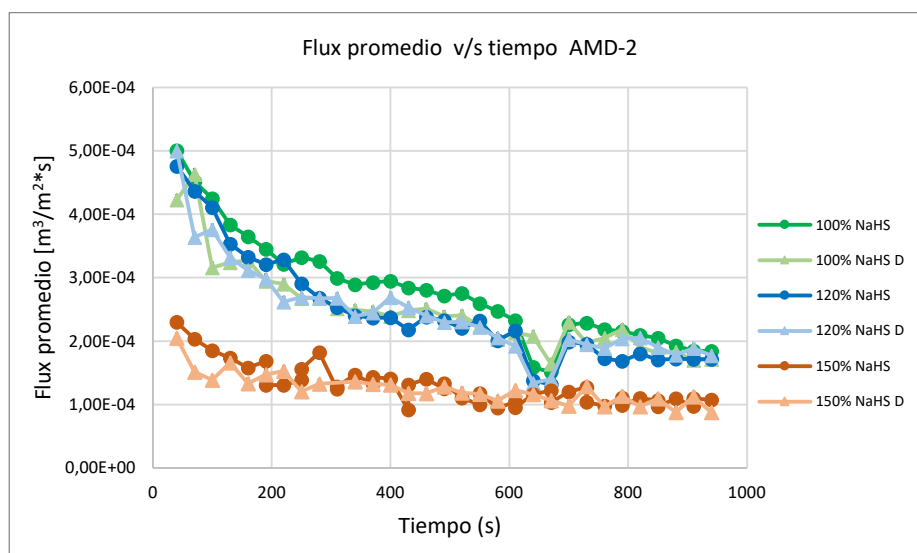


Gráfico 11. Flux promedio cada 30 [s] vs tiempo para el AMD-2.

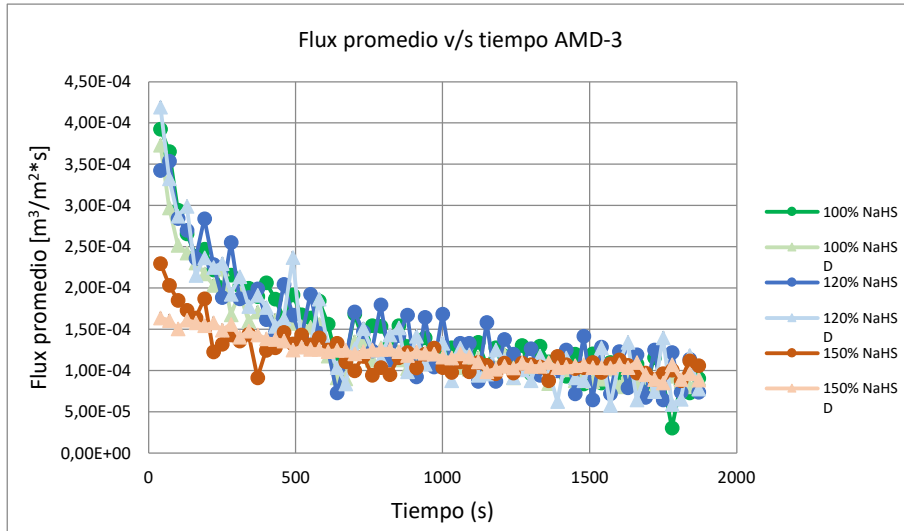


Gráfico 12. Flux promedio cada 30 [s] vs tiempo para el AMD-3.

Como se puede observar en el Gráfico 13, a una dosificación de 100% de NaHS solo el AMD-1 alcanza el 100% del Cobre precipitado (medido antes de alimentar a la membrana de microfiltración). Para el AMD-2 y AMD-3 solo una dosificación de 150% NaHS es capaz de precipitar el 100% del cobre contenido, aunque a dosificaciones de 120% NaHS los valores de cobre precipitado están cercanos al 100% (94 y 97% respectivamente). De lo anterior se puede concluir que existe un buen pronóstico para la recuperación de cobre desde las soluciones de AMD.

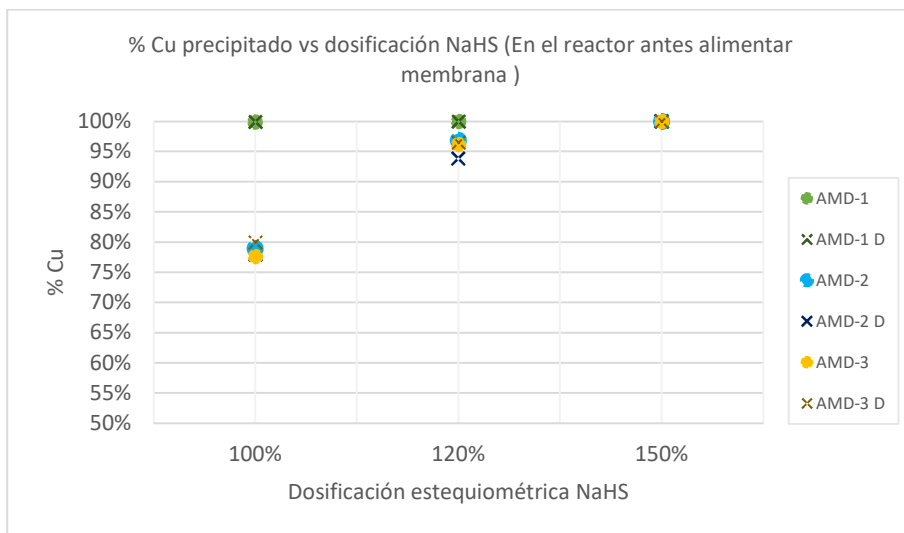


Gráfico 13. %Cu precipitado vs dosificación estequiométrica de NaHS para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3.

Los valores de % cobre recuperado obtenidos desde el flujo de permeado, se presentan en el Gráfico 14. Se observa recuperaciones de cobre de casi el 100% tanto para el AMD-1 como para el AMD-2 a 100% de dosificación de NaHS en cambio para el AMD-3 se logra recuperar el 100% de cobre solo a dosificaciones de 150% NaHS.

Las recuperaciones de cobre reportadas en el Gráfico 14 concuerdan con los valores de cobre precipitado reportados en el Gráfico 13, por ende, es posible concluir que la tecnología por medio de membranas de microfiltración es muy eficiente en mantener la recuperación del cobre precipitado (mediante precipitación por sulfuros NaHS) logrado en el reactor y antes de alimentar a la membranas además, se verifica que la microfiltración no promueve la redisolución de compuestos ya formados.

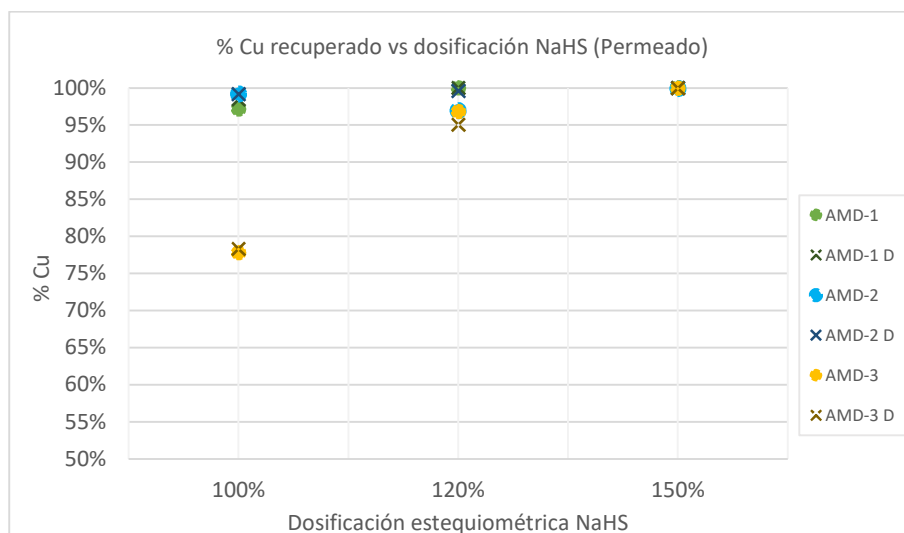


Gráfico 14. % Cu recuperado vs dosificación estequiométrica de NaHS para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3.

En el Gráfico 15, se presentan los resultados de Eh medidos en el reactor y justo antes de alimentar el sistema de microfiltración para los tres AMD y las 3 dosificaciones de NaHS con sus respectivos duplicados. Los valores de Eh poseen valores iniciales de entre 380,3 [mV] a 450,1 [mV] lo que indica que los tres AMD están un ambiente altamente oxidante.

Al adicionar 100% NaHS podemos ver que el AMD-1, AMD-2 y AMD-3 logran disminuir el Eh a valores de 106,3 [mV], 202,4 [mV] y 271,4 [mV] respectivamente, de los cuales el AMD-1 es el único que logra precipitar el cobre al 100%. Para la dosificación de 120% NaHS el AMD-1 y el AMD-2 con valores de Eh de -109,8 [mV] 183,6 [mV] respectivamente, logran precipitar la mayor parte del cobre contenido, en cambio el AMD-3 debe alcanzar

valores de -105,5 [mV] a dosificaciones de 150% NaHS para lograr precipitar todo el cobre contenido.

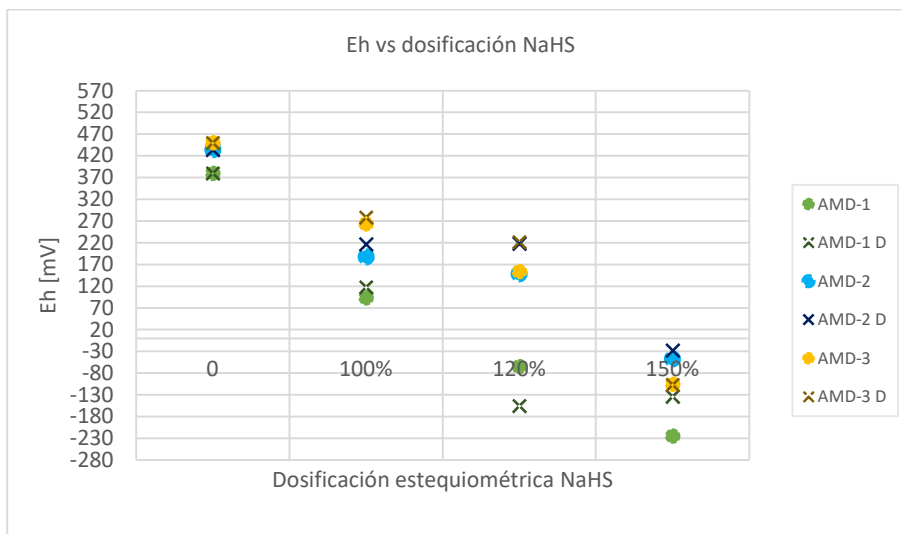


Gráfico 15. Eh antes de alimentar a MF vs dosificación estequiométrica de NaHS para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3.

A continuación, en el Gráfico 16 podemos observar los valores de pH medidos en el reactor y justo antes de alimentar el sistema de microfiltración de los 3 AMD a las distintas dosificaciones de NaHS, se puede concluir que los valores de pH están en el rango de entre 0,69 a 3,23, un ambiente ácido que favorece la reacción de sulfidización y precipitación de los metales como sulfuros.

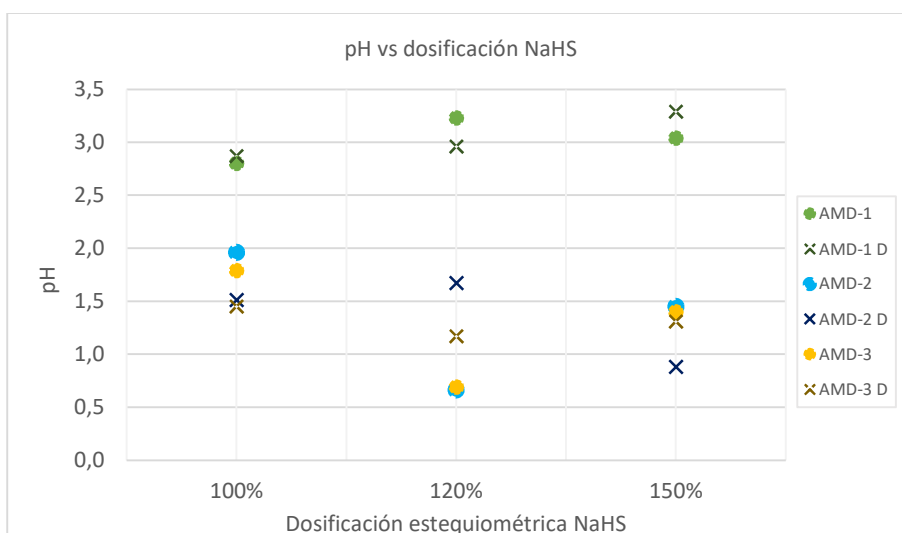


Gráfico 16. pH antes de alimentar MF vs dosificación estequiométrica de NaHS para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3.

La ley de Cobre obtenida para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3 a las 3 dosificaciones de NaHS son presentadas en el Gráfico 17. En el caso del AMD-1 la ley de cobre es similar para las tres dosificaciones de NaHS encontrándose en el rango de entre 50,8% a 52,6% Cu. Para el caso del AMD-2 las leyes de cobre son menores que en el caso del AMD-1 y sus valores van entre los 32,3% y 39,5%. El AMD-3 presenta leyes similares al AMD-2 con valores que van desde el 38% al 44% de cobre. Por lo tanto, se puede concluir a medida que la concentración de cobre disminuye en el AMD se logran mayores leyes de Cu, independientemente de la dosificación de NaHS.

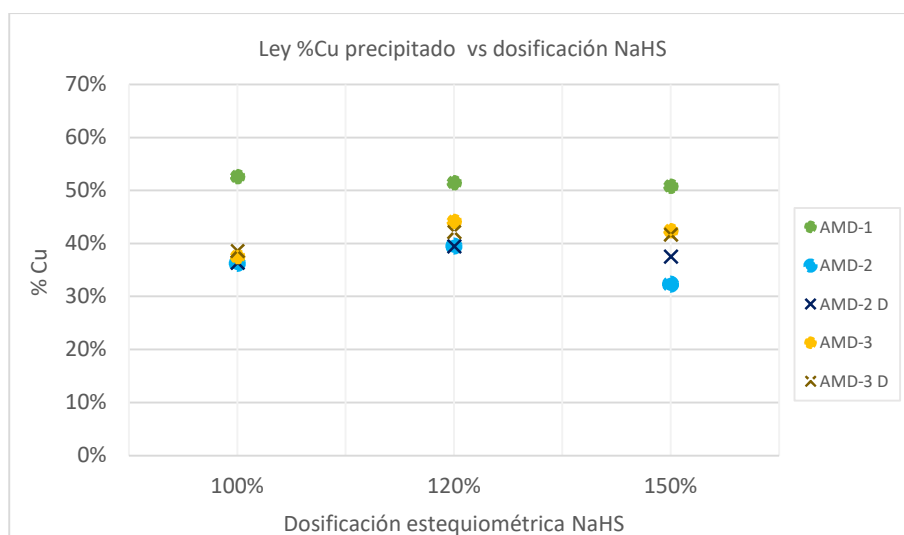


Gráfico 17. Ley %Cu vs dosificación estequiométrica de NaHS para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3.

A continuación, en el Gráfico 18 se presentan los resultados de las mediciones de NTU medidos en el estanque de permeado al final de cada test de microfiltración correspondiente a los 3 AMD y a las 3 distintas dosificaciones de NaHS, donde se observa que independientemente del AMD y de la dosificación de NaHS los valores de NTU nunca sobrepasan las 2 NTU. Por lo que podemos concluir que la separación sólido-líquido a través de membranas de microfiltración es muy eficiente, logrando que los AMD tuvieran una mínima cantidad de sólidos en suspensión.

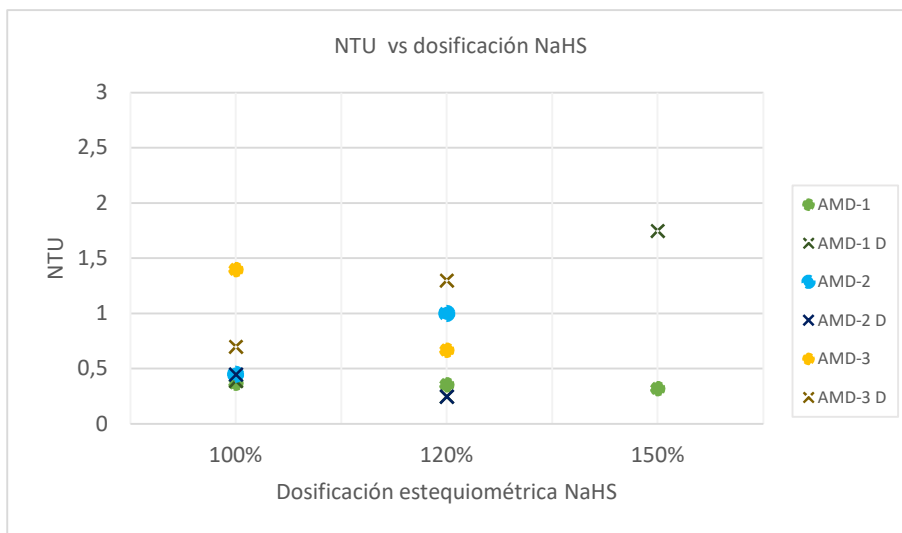


Gráfico 18. NTU de permeado de MF vs dosificación estequiométrica de NaHS para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3.

Los valores del tamaño promedio de partícula medidos mediante la extracción de una muestra en el reactor antes de alimentar al sistema de microfiltración se presentan en el Gráfico 19, se observa que para el AMD-1 no hay diferencia significativa entre las tres distintas dosificaciones de NaHS y que el valor promedio es de $27,5 \pm 5,5$ [μm]. Para el caso del AMD-2 existe una leve diferencia entre las distintas dosificaciones de NaHS, pero no es clara, siendo el valor promedio de tamaño de partícula de $61,0 \pm 19,8$ [μm]. El AMD-3 presenta valores de tamaño de partícula similares entre la dosificación de NaHS de 100 % y 120% NAHS en cambio para la dosificación de 150% NAHS los valores entre la muestra y el duplicado difieren bastante, finalmente se obtiene un valor promedio de tamaño de partícula de $67,7 \pm 10,8$ [μm].

El comportamiento de los valores anteriormente mencionados no se correlaciona con los obtenidos en las pruebas experimentales del Gráfico 5, ni a una posible reducción del tamaño de partícula a medida que hay mayor concentración de sulfuros en el AMD, planteado por Mokone, van Hille, & Lewis, 2010 . Sin embargo, se debe tener en cuenta que esto se debe a que el análisis de tamaño de partícula realizado fue semicuantitativo (no incluye análisis estadístico de forma, máximos y mínimos de tamaño de partícula) lo que llevo a que se presentaran algunas diferencias significativas en la medición del tamaño de partícula entre las muestras y duplicado, aun así, es posible observar menores tamaños promedio de partícula para el AMD-1, independientemente de la dosificación de NaHS. Para el caso del AMD-2 y AMD-3 se observan rangos de tamaño promedio de partículas similares, lo que se podría deber al aumento de cationes y aniones del AMD-2 y AMD-3 con respecto al AMD-1, esto implica que aumenta la cantidad de sólidos y su posibilidad de agregación.

El tamaño seleccionado de poro de la membrana de microfiltración fue de 0,14 [μm] y al observar los rangos de tamaño promedio de las partículas y sus respectivas desviaciones estándar, podríamos decir que no existirá problema en la separación sólido-líquido, sin embargo al observar las curvas de flux v/s tiempo presentadas en los Gráfico 10, Gráfico 11 y Gráfico 12 se indica lo contrario, por ende, es claro que se presenta algún tipo de ensuciamiento en las membranas de microfiltración (principalmente en el AMD-1 conteniendo bajas concentraciones de cobre 50 ppm), este ensuciamiento se produce por la generación de ultrafinos (la no agregación de partículas) o por la generación de azufre elemental, ambas condiciones debido al exceso de NaHS (ASCE, 1989; Mokone, van Hille, & Lewis, 2010; Gim-Krumm, et al., 2019).

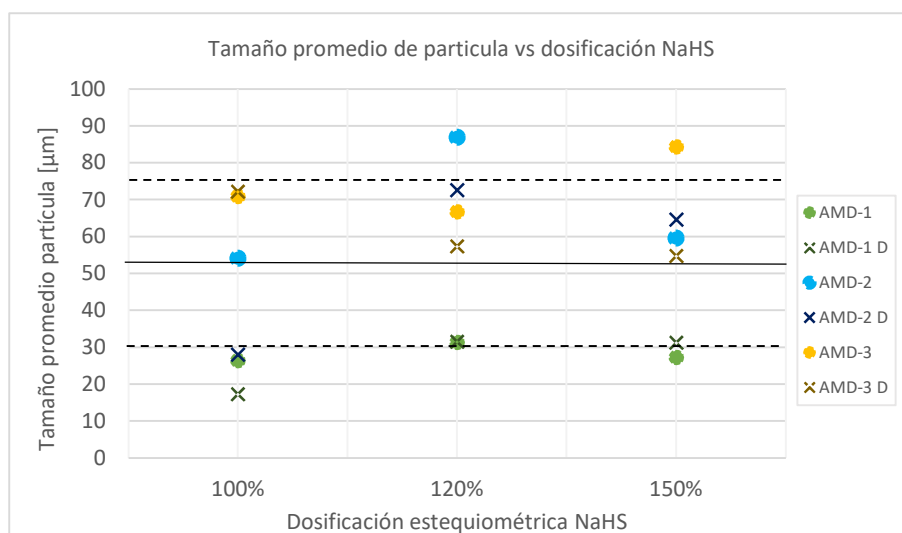


Gráfico 19. Tamaño promedio de partícula vs dosificación estequiométrica de NaHS para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3.

Como se pudo observar en el Gráfico 13 y Gráfico 14, solo el AMD-1 logra precipitar y recuperar el 100% de cobre contenido a una dosificación del 100% NaHS. En cambio, el AMD-2 y AMD-3 lograron recuperar el 100% del cobre contenido solo a dosificación de 150% de NaHS. Este consumo del 50% en exceso de la cantidad estequiométrica de NaHS supone que otras especies presentes en el AMD estarían involucradas en el consumo del NaHS.

A continuación en los Gráfico 20, Gráfico 21 y Gráfico 22 se presentan las especies tanto metálicas como no metálicas que precipitaron para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3 respectivamente, a las 3 dosificaciones de NaHS (dirigirse al Anexo C para más detalle). Cabe destacar que de las especies metálicas contenidas en el precipitado se puede observar en los 3 AMD al Cu como especie predominante, le sigue el Fe y el Al casi en la misma proporción y el Mn con valores muy bajos. Con respecto al Mg, solo fue posible detectarlo en el duplicado del AMD-2 a 120% NaHS con un valor de 4,2%, por lo tanto, se concluye que todo el Mg contenido en los 3 AMD se mantiene soluble en la solución.

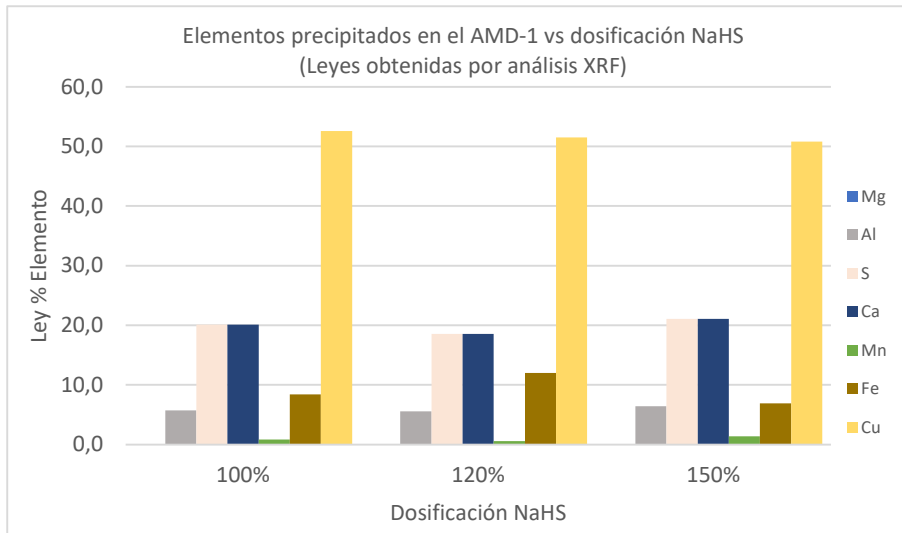


Gráfico 20. Leyes de cationes y aniones contenidos en el precipitado vs dosificación estequiométrica de NaHS para el AMD-1.

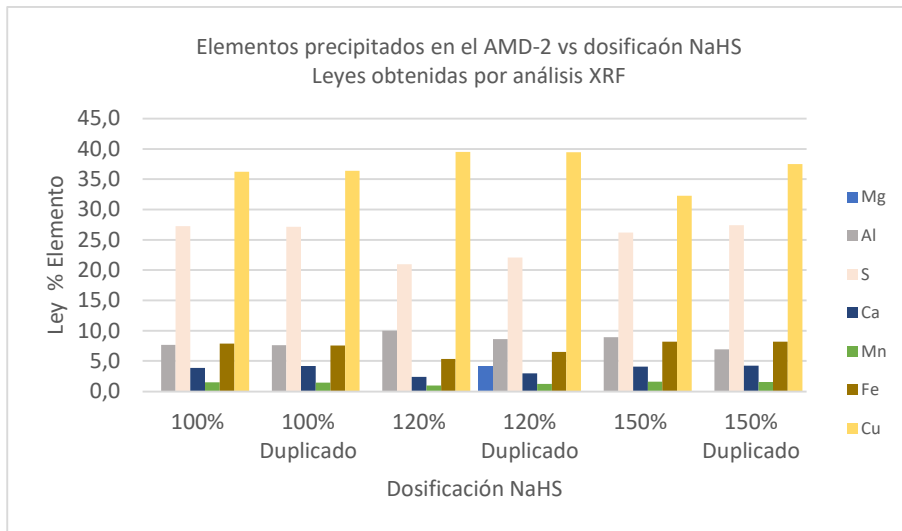


Gráfico 21. Leyes de cationes y aniones contenidos en el precipitado vs dosificación estequiométrica de NaHS para el AMD-2.

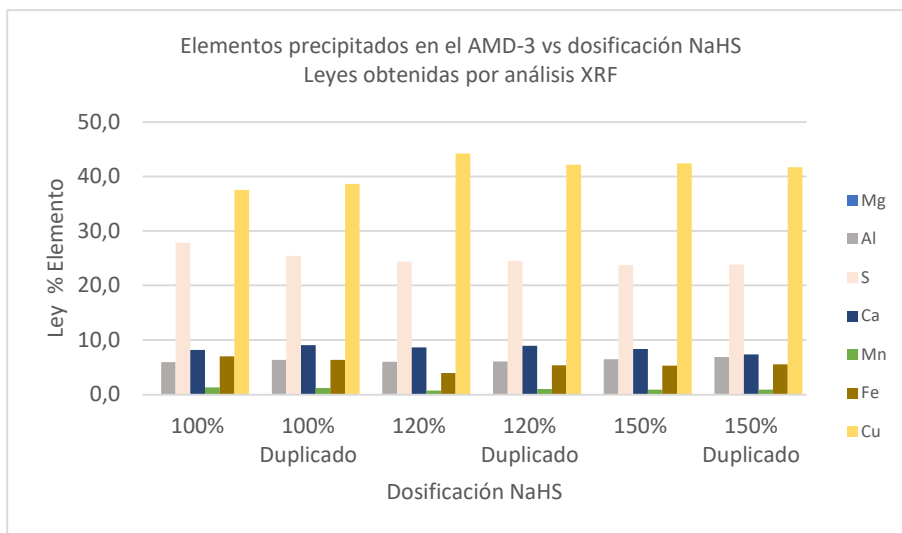


Gráfico 22. Leyes de cationes y aniones contenidos en el precipitado vs dosificación estequiométrica de NaHS para el AMD-3.

(Monhemius A., 1977) presenta un diagrama de precipitación de elementos metálicos en base a la concentración del elemento y a la concentración del sulfuro presente (Figura 12). Al observar el diagrama, se distinguen 3 elementos metálicos que pueden precipitar y que se encuentran contenidos en el AMD y que se confirmó que existen como precipitados (ver Gráfico 20, Gráfico 21 y Gráfico 22), estos elementos son el Cu^{+2} , Fe^{+2} , Mn^{+2} y Al^{+3} . Por otro lado, el valor mínimo y el valor máximo de la concentración molar de sulfuro y los valores mínimos y máximos de la concentración molar de metales contenidos en el AMD se presentan en la Tabla 19...

Tabla 19. Concentraciones molares mínimas y máximas de sulfuro y metales contenidos en el AMD.

	AMD-1 +100% NaHS	AMD-3 +150% NaHS
Concentración S^{-2} [M]	7,9E-04	5,9E-02
	AMD-1	AMD-3
Concentración Cu^{+2} [M]	7,9E-04	3,9E-02
Concentración FeT [M]	3,8E-04	1,3E-02
Concentración Mn^{+2} [M]	3,2E-03	6,4E-03

Todas las concentraciones molares máximas y mínimas tanto de sulfuro como de las especies metálicas contenidas en el AMD presentadas en la Tabla 19, fueron incorporadas en la Figura 12, por lo tanto, se puede concluir que la concentración disponible mínima de S^{-2} es

muchísimo mayor a la requerida teóricamente y es capaz de precipitar los tres cationes contenidos en los tres distintos AMD, a sus respectivas concentraciones. Aunque las dosificaciones de NaHS fueron mucho mayores que las teóricamente requeridas se debe tener en cuenta que la mayoría del HS^- incorporado reacciona con H^+ para generar H_2S de acuerdo con la Ecuación 13. El H_2S producido escapa a la atmosfera desde la solución, lo que conlleva a que aún más HS^- escape. Además, mientras más bajo el pH, más H_2S es generado y por ende aumenta la dosificación necesaria de NaHS para la sulfidización y precipitación del cobre (Wang, et al., 2013).

Las constantes de solubilidad (K_{ps}) de los tres compuestos que posiblemente han precipitado como CuS , FeS y MnS , nos dan un indicio del orden o de la preferencia con que precipitarán estos elementos en presencia del S^{2-} . Según la literatura (Lide, 2004-2005) el CuS posee un valor de $K_{ps} = 6 \times 10^{-37}$, le sigue el FeS con un valor de $K_{ps} = 6 \times 10^{-19}$ y finalmente el MnS con un valor de $K_{ps} = 3 \times 10^{-14}$. Lo valores anteriormente mencionados nos indican que teóricamente el compuesto que precipitará primero sería el CuS , le seguirá el FeS y finalmente el MnS en el AMD, ya que mientras menor es el valor de K_{ps} menor es la solubilidad del compuesto. Además la probabilidad de que esto haya ocurrido se puede comprobar debido a la presencia de cobre, hierro y manganeso en los precipitados detectados por análisis de XRF (Gráfico 20, Gráfico 21 y Gráfico 22)

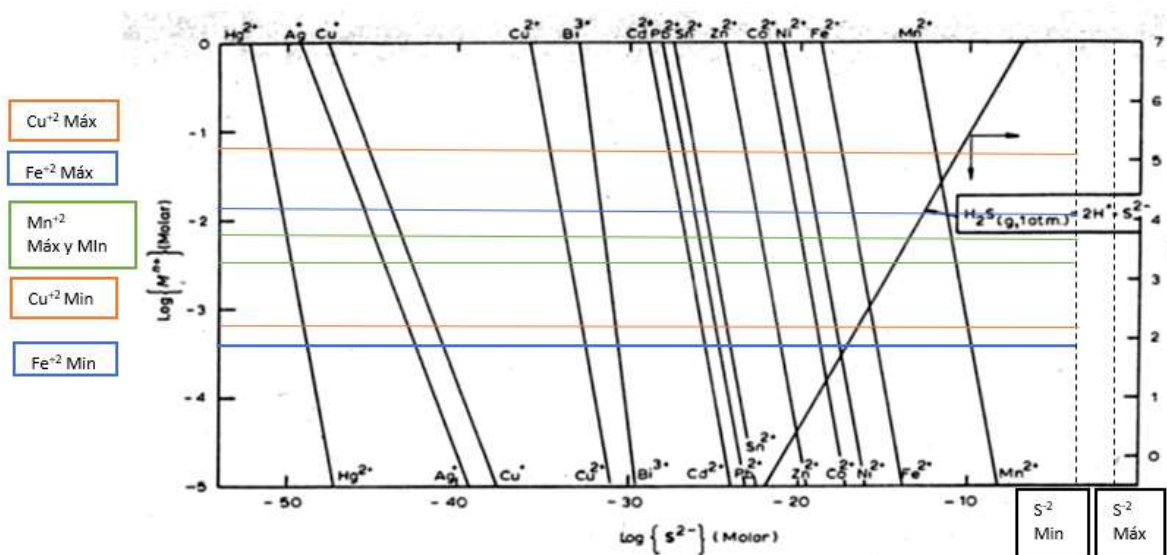


Figura 12. Diagrama de precipitación de sulfuros modificado a 25°C. (Monhemius A., 1977)

Otro elemento metálico detectado en los precipitados, es el Aluminio, el cual según el diagrama de Monhemius (Figura 12) no presenta posible precipitado de sulfuro, debido a esto analizaremos si este elemento se encuentra como precipitado de hidróxido, para esto nos

apoyaremos en el diagrama de precipitación de hidróxidos de (Monhemius A., 1977) indicado en la Figura 13. Con los datos de rango de pH finales de cada solución de AMD (Anexo C) y las concentraciones iniciales de Al presentes en los 3 AMD es posible visualizar en la Figura 13, que teóricamente el Al^{+3} no estaría precipitando como $Al(OH)_3$, pero al ver los resultados de contenido de Al precipitado en los Gráfico 20, Gráfico 21 y Gráfico 22 esta hipótesis puede ser no adecuada para este sistema. Hay que tener presente que los equilibrios termodinámicos propuestos por (Monhemius A., 1977) son basados en condiciones de elementos puros y no de sistemas multicomponentes, además las líneas de saturación están fuertemente influenciadas por la fuerza iónica de la solución y la concentración de especies, por lo que las solubilidades pueden tener variación respecto al pH, lo que podría provocar la precipitación del Al como $Al(OH)_3$.

Para completar el análisis anterior, se decidió analizar un factor en base a las concentraciones presentes del Mg en función del Al (precipitado detectado en los Gráfico 20, Gráfico 21 y Gráfico 22). La elección del Mg se hace basada en que el análisis de XRF no muestra presencia de este elemento (Gráfico 20, Gráfico 21 y Gráfico 22), por lo que se puede asumir siempre disuelto. Con este factor calcularemos la concentración de Mg disuelta en la solución (en base a la cantidad precipitada de Al) y si esta se condice con los valores de las concentraciones iniciales del Mg en los distintos AMD. En caso de no ser así, podremos concluir que la concentración de Al presente en el precipitado no equivale a la concentración de Mg inicial de cada AMD, por lo tanto, solo una parte del aluminio se encuentra en el precipitado como $Al(OH)_3$ y la otra parte (no detectada en los precipitados) quedo disuelta en la solución en forma de $Al(SO)_4$. Para facilitar el análisis anterior, utilizaremos la nomenclatura de “factor Mg” para denominar a la concentración de Mg (en base al Al precipitado) en función de la concentración inicial Mg (para detalles de cálculos dirigirse a Anexo C).

En el Gráfico 23, se puede observar que los rangos del factor Mg están en los valores de 0,23 al 0,42, cuando deberían estar en aproximadamente en 1, lo cual comprueba la teoría planteada que la presencia de Al en el precipitado no se debe a arrastre desde la solución producto del manejo de muestra, ya que habría presencia de Mg precipitado y este no es el caso, por lo tanto se puede demostrar que la presencia de aluminio precipitado es en forma de $Al(OH)_3$ y que el restante debe existir disuelto en forma de sulfato como $Al(SO)_4$.

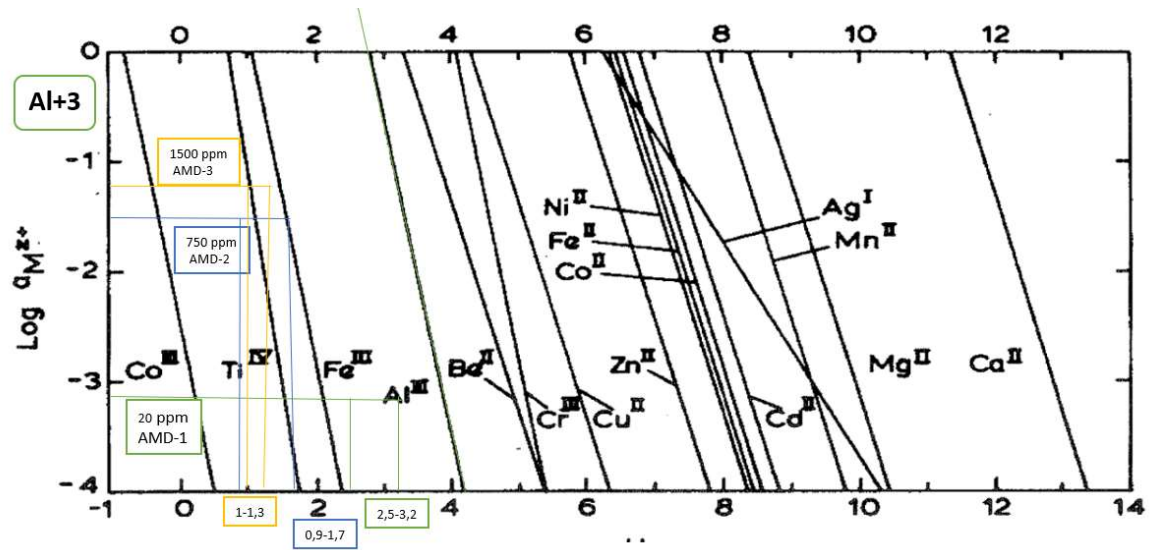


Figura 13. Diagrama de precipitación de hidróxidos modificado para Al^{+3} a $25^{\circ}C$. (Monhemius A., 1977)

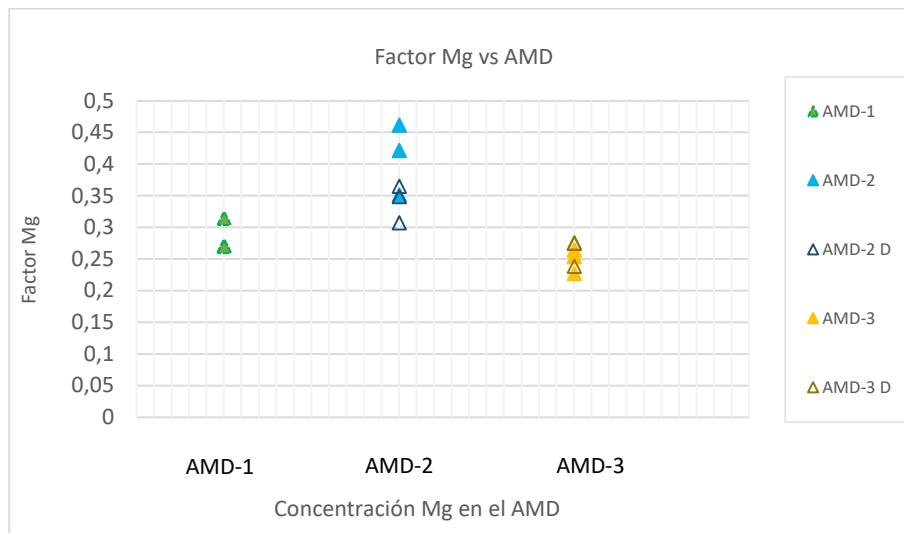


Gráfico 23. Factor Mg para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3

En la Figura 12, se analizó como la especie Fe^{+2} se convirtió a FeS , pero debemos tener en cuenta que los 3 AMD poseen contenidos iniciales de Fe^{+2} y de Fe^{+3} , por lo tanto, debemos investigar si esta última especie es capaz de formar FeS u otra especie en los precipitados.

Ya que el Fe^{+3} es muy inestable a pH bajos y a que los tres AMD contienen cantidades considerables de este compuesto, analizaremos si existe la posibilidad de que parte de este Fe^{+3} precipite como $Fe(OH)_3$. Para esto volvemos a utilizar el diagrama de Monhemius

modificado (Figura 14) pero adaptado a las condiciones de pH de la solución y a las distintas concentraciones de Fe^{+3} presentes en cada AMD. Como se puede observar en la Figura 14, el AMD-1 está en la zona de precipitación del Fe^{+3} , por ende precipitaría como $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Para el caso del AMD-2 está justo en la línea de saturación, por lo que parte del Fe^{+3} se transformaría en $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Finalmente, el AMD-3 se encuentra en la zona de subsaturación por ende no tendería a formar $\text{Fe}(\text{OH})_3$. El análisis anteriormente mencionado y basado en los diagramas de precipitación de hidróxidos metálicos hace referencia a cumplir el equilibrio termodinámico de cada componente puro y no contempla sistemas multicomponente, por esto, se puede esperar que existan diferencias y que parte de los componentes que se indican que no han precipitado si lo hayan hecho por el solo hecho de que los pH estén cerca de las líneas de saturación o exista una gran variabilidad en la medición in situ de estos. Con la ayuda del diagrama de precipitación de hidróxidos (Figura 14) pudimos verificar que parte de la especie Fe^{+3} puede precipitar como $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ahora analizaremos que pasa con la otra fracción de Fe^{+3} que no precipita como $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Como podemos observar en la Ecuación 28, el Fe^{+2} precipita directamente con el HS^- como sulfuro de hierro (FeS), por otro lado se propone que el Fe^{+3} tiene un paso adicional antes de precipitar como sulfuro de hierro, donde necesita ser reducido a Fe^{+2} con la consecuente producción de S^0 (Ecuación 29) (ASCE, 1989).

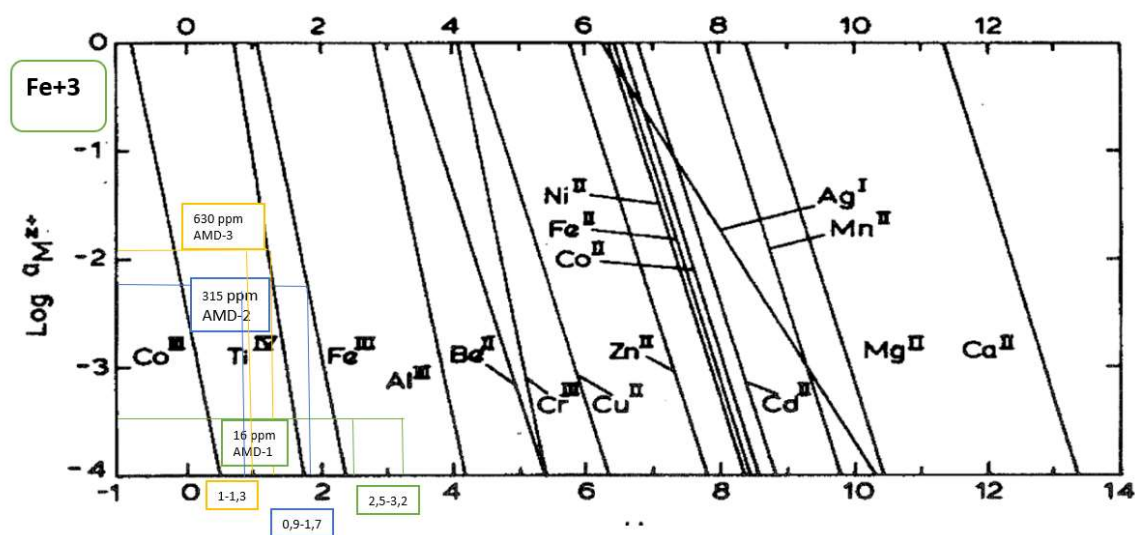
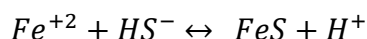


Figura 14. Diagrama de precipitación de hidróxidos modificado para Fe^{+3} a 25°C .
(Monhemius A., 1977)

Solo a medida de comprobación, de que las especies sulfuradas en el precipitado corresponden a FeS y CuS , calcularemos la ley teórica del S, por medio de las leyes Fe y Cu obtenidas en el análisis de XRF (Gráfico 20, Gráfico 21 y Gráfico 22) asociándolas a la cantidad estequiométrica de S respectivamente, a este valor le llamaremos Ley %S teórico. Posteriormente, la Ley %S obtenida de los análisis de XRF la compararemos con el valor de Ley %S teórico (para detalle de cálculos dirigirse a Anexo C). Mientras más cercano al valor

cero la diferencia entre leyes este, más alta será la probabilidad de que el Fe^{+2} (incluido parte del Fe^{+3}) y el Cu^{+2} estén como CuS y FeS en los precipitados. Por lo tanto, en el Gráfico 24 podemos observar que el AMD-2 y el AMD-3 presentan valores muy cercanos a cero, o sea, los valores de leyes %S por XRF coinciden con los valores de leyes %S teórico, lo que implica que la Ley de S en los precipitados coincide con la presencia de FeS y CuS en los precipitados. Al contrario, en el caso del AMD-1 se ven diferencias de hasta 15 puntos por debajo de la ley del XRF, lo anterior implica la suposición de que todo el Cu^{+2} o Fe^{+2} que está en solución no se ha transformado en CuS o FeS o que existe alguna interferencia de algunos cationes en solución. Además, es interesante ver en el Gráfico 24, que a medida que aumenta la concentración de cationes y aniones en los AMD, disminuye la diferencia entre las leyes %S XRF y las leyes %S teórico, lo anterior implica que a mayor concentración de cationes y aniones en los AMD, es más probable que todo el Cu^{+2} y Fe^{+2} (y parte de Fe^{+3}) se transformen en CuS y FeS .

Ecuación 28



Ecuación 29

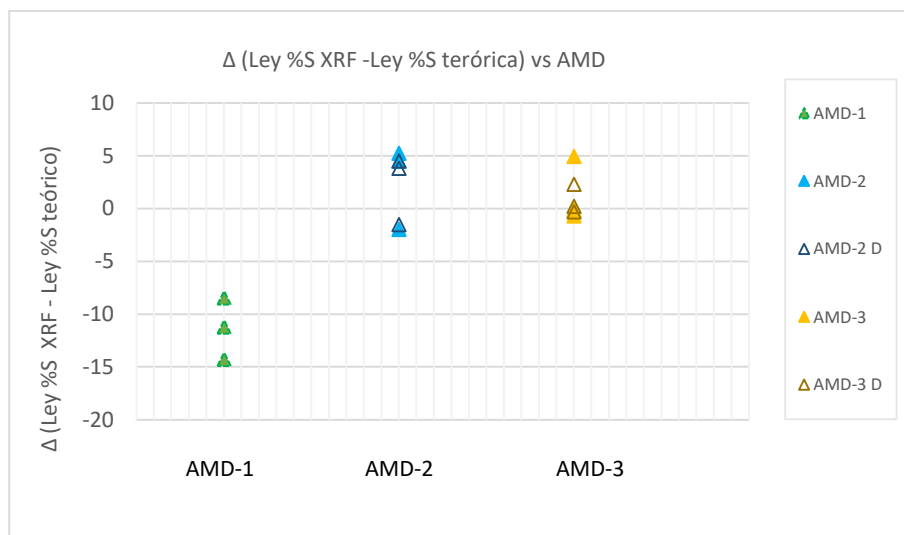
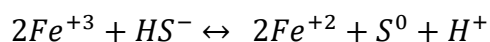


Gráfico 24. Δ entre Ley %S teórico y Ley %S XRF vs AMD

Con el fin de obtener valores cuantitativos de las fracciones de los elementos que precipitaron ya sea como hidróxido o como sulfuro se evaluó la posibilidad de realizar otros tipos de análisis, además de la obtención de leyes por parte del análisis por XRF. Las opciones podrían haber sido realizar un análisis XRD (X-Ray Diffraction), pero se descartó, debido a no existen buenas experiencias anteriores evaluando precipitados con fases amorfas. Como

anteriormente se puede decir que el XRD mide principalmente fases cristalinas y tiene dificultad detectando las formas amorfas de este tipo de agregados. La literatura indica que los precipitados de CuS poseen alrededor de un 50% fase cristalina y un 50% de fase amorfa (Gim-Krumm, et al., 2019; Lewis, 2010). La segunda opción podría haber sido realizar un análisis Qemscan, opción que también se descartó, debido al alto costo y largo tiempo de entrega de los resultados.

6 Conclusiones y recomendaciones.

Al analizar los resultados de flux dependientes de la concentración de Cu en los AMD a la presión de operación óptima definida de 1 [Bar], se observa que a medida que aumenta la concentración de cationes y aniones en el AMD, disminuye de manera considerable el Flux, por ende, el AMD-3 (2.500 [ppm Cu]) y el AMD-2 (1.500 [ppm Cu]) presentan valores mucho menores de flux ($1,32 \times 10^{-4}$ [$\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$] y $2,03 \times 10^{-4}$ [$\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$] respectivamente) que el AMD-1 (50 [ppm Cu]; $4,34 \times 10^{-4}$ [$\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$]). En cuanto a la incidencia en la dosificación de NaHS se puede concluir que a medida que aumenta la dosificación de NaHS disminuye el flux. Respecto al flux vs el tiempo, podemos concluir que para todos los test existe una tendencia a la disminución del flux y que el AMD-2 y el AMD-3 presentan en la mayoría de los casos estabilización de flux en la fase III de la curva, no así el AMD-1.

De acuerdo, a los resultados obtenidos de cobre precipitado antes de alimentar al módulo de la membrana de microfiltración, se puede comprobar la efectiva y selectiva precipitación de cobre desde las soluciones de AMD, ya que aún a concentraciones altas de Cu en el AMD-3 es posible precipitar el 78% del Cu contenido a una dosificación 100% NaHS y el 100% del Cu contenido a la dosificación de 150% NaHS. Para el caso de bajas dosificaciones de Cu, se precipita el 100% del Cu a la dosificación de 100% NaHS.

Desde los análisis obtenidos al flux de permeado, podemos comprobar lo anteriormente mencionado, donde es posible aún a concentraciones altas de Cu en el AMD-3 (2500 [ppm]) recuperar el total de cobre precipitado (78% Cu a una dosificación 100% NaHS y 100% Cu a 150% NaHS). Para el caso de bajas dosificaciones de Cu (50 [ppm]), se puede recuperar el 100% del Cu a la dosificación de 100% NaHS. Por lo tanto, es posible verificar que la precipitación de cobre por medio de una reacción de sulfidización es una buena y eficiente alternativa para la recuperación de cobre y que el paso del AMD por medio de la membrana de microfiltración no promueve redisoluciones de compuestos ya formados manteniendo la recuperación de cobre obtenida en el reactor.

Para los valores de Eh vs las dosificaciones de NaHS, podemos decir que el AMD-1 a una dosificación de 100% NaHS, es el único que logra las condiciones reductoras necesarias (106,3 [mV]), para precipitar el cobre al 100%. Para el caso del AMD-2 y AMD-3 solo a la dosificación de NaHS de 150% se logran las condiciones reductoras necesarias (-37,1 [mV] y -105,5 [mV] respectivamente) para la precipitación del 100% de Cu.

Al analizar en detalle las zonas de la curva de Eh vs dosificación de NaHS, se observan 3 zonas, la primera zona de caída de Eh correspondientes al rango entre 0 y 100% NaHS donde se puede concluir que es altamente probable que ocurra la formación de CuS, luego en la segunda zona que es plana entre 100% y 120% NaHS ocurra la reducción de ion férrico a ion ferroso, luego la precipitación de FeS y finalmente en la tercera zona de caída, dado el exceso

de H_2S , ocurra la oxidación del H_2S a S^0 . Lo anterior debe ser ratificado en posteriores estudios de caracterización profunda de los precipitados, ya que todas las reacciones involucradas son altamente complejas y normalmente ocurren en simultáneo, pero las zonas planas en estas curvas demuestran que hay reacciones de oxidación o reducción.

Los valores de pH están en el rango de entre 0,69 a 3, medidos en el reactor y justo antes de alimentar al módulo de membrana de microfiltración de los 3 AMD a las distintas dosificaciones de NaHS, lo que implica un ambiente ácido que favorece la reacción de sulfidización y precipitación de los metales como sulfuros.

Los resultados de las mediciones de NTU medidos en el estanque de permeado al final de cada test de microfiltración correspondiente a los 3 AMD y a las 3 distintas dosificaciones de NaHS, nos indican que independientemente del AMD y de la dosificación de NaHS los valores de NTU nunca sobrepasan las 2 NTU. Por lo que podemos concluir que la separación sólido-líquido a través de membranas de microfiltración es muy eficiente, logrando que los AMD tuvieran una mínima cantidad de sólidos en suspensión.

Los resultados del promedio de tamaño de partícula para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3 son de $27,5 \pm 5,5$ [μm], $61 \pm 19,8$ [μm] y $67,7 \pm 10,8$ [μm] respectivamente, lo que permite inferir que la elección del tamaño seleccionado de poro de la membrana de microfiltración de $0,14$ [μm] es el adecuado para la separación sólido líquido, pero los resultados mostrados en las curvas de flux vs tiempo indican lo contrario para el AMD-1. Por ende, se deduce que ocurrió generación de ultrafinos no detectados en los análisis de imagen mediante microscopía óptica o la generación de azufre elemental por la adición de exceso de NaHS.

La adición de NaHS en exceso también provoca el aumento de la concentración de sulfuros en el AMD y por ende un potencial zeta más negativo, lo que genera superficies cargadas negativamente y estables, suprimiendo la capacidad de agregación de las partículas, resultando en una reducción sustancial del tamaño medio de las partículas. Por otro lado, los resultados obtenidos de tamaño promedio de partícula de los precipitados del AMD no muestran esta tendencia, por lo que el análisis no es concluyente.

La ley promedio de cobre obtenida en los precipitados y del análisis por XRF es de 51,6% para el AMD-1, 36,9% para el AMD-2 y 41,1% para el AMD-3, por lo que se puede concluir a medida que la concentración de cobre disminuye en el AMD se logran mayores leyes de Cu, independientemente de la dosificación de NaHS. Además, es interesante tener en cuenta que los valores de leyes de %Cu son valores muy superiores a leyes de concentrados de cobre utilizados en fundiciones. Otras especies metálicas detectadas en el precipitado corresponden al Fe y Al casi en la misma proporción y el Mn con valores muy bajos.

Según la literatura, se distinguen 3 elementos metálicos que pueden precipitar como sulfuros y que se encuentran contenidos en el AMD y que se confirmó que existen como precipitados, estos elementos corresponden a Cu^{+2} , Fe^{+2} , Mn^{+2} , los cuales posiblemente han precipitado como CuS , FeS y MnS y que de acuerdo a sus constantes de solubilidad (K_{ps}) nos indican que teóricamente el compuesto que precipitará primero sería el CuS , le seguirá el FeS y finalmente el MnS en el AMD

Con el fin de comprobar que las especies sulfuradas en el precipitado corresponden a FeS y CuS , se realizó una comparación entre las leyes %S obtenidas desde los precipitados y analizadas por XRF con los valores de leyes %S teóricas, obteniéndose que tanto para el AMD-2 y AMD-3 coinciden estas leyes, pero no así para el AMD-1 que presenta hasta 15 puntos por debajo de la ley %S obtenida por análisis XRF, lo que implica la suposición de que todo el Cu^{+2} o Fe^{+2} que está en solución no se ha transformado en CuS o FeS o que existe alguna interferencia de algunos cationes en solución. Además, a medida que aumenta la concentración de cationes y aniones en los AMD, disminuye la diferencia entre las leyes %S XRF y las leyes %S teórico, lo anterior implica que, a mayor concentración de cationes y aniones en el AMD, es más probable que todo el Cu^{+2} y Fe^{+2} (y parte de Fe^{+3}) se transformen en CuS y FeS .

Ya que los 3 AMD poseen contenidos iniciales de Fe^{+2} y de Fe^{+3} , se investiga si el Fe^{+3} precipita como FeS , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ o como ambos. Según la literatura y los pH finales de cada test, parte de la concentración de Fe^{+3} contenida en el AMD-1 y AMD-2 precipita como $\text{Fe}(\text{OH})_3$, en cambio para la concentración del AMD-3 esto no ocurriría. Se debe tener en consideración que la literatura se basa en equilibrios termodinámicos en condiciones de elementos puros y no de sistemas multicomponentes. Ya que la precipitación de elementos metálicos se basa en una reacción de sulfidización, de la literatura también se sabe que el Fe^{+2} precipita directamente con el HS^- como sulfuro de fierro (FeS), por otro lado, el Fe^{+3} tiene un paso adicional antes de precipitar como sulfuro de fierro, donde necesita ser reducido a Fe^{+2} con la consecuente producción de S^0 .

Respecto al aluminio presente en los precipitados, la literatura indica que no puede estar presente como sulfuro, pero posiblemente si como hidróxido $\text{Al}(\text{OH})_3$ aunque no es muy concluyente por los valores de pH final de cada solución de AMD a cada dosificación de NaHS . Nuevamente se debe tener en consideración que la literatura se basa en equilibrios termodinámicos en condiciones de elementos puros y no de sistemas multicomponentes. Para complementar la hipótesis que el aluminio precipitó como $\text{Al}(\text{OH})_3$ se analiza el factor Mg, la elección del Mg se hace basada en que el análisis de XRF no muestra presencia de este elemento, por lo que se puede asumir siempre disuelto. Con este factor se calcula la concentración de Mg disuelta en la solución (en base a la cantidad precipitada de Al) y si esta se condice con los valores de las concentraciones iniciales del Mg en los distintos AMD. Los rangos del factor Mg están en los valores de 0,23 al 0,42, cuando deberían estar en aproximadamente en 1, lo que comprueba la teoría planteada que la presencia de Al en el precipitado no se debe a arrastre desde la solución producto del manejo de muestra, por lo

tanto, se puede demostrar que la presencia de aluminio precipitado es en forma de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y que el restante debe existir disuelto en forma de sulfato como $\text{Al}(\text{SO})_4$.

De acuerdo, a la literatura se puede concluir que las concentraciones de 100% NaHS independientemente del AMD, son muchísimo mayores a las requeridas teóricamente y que además son capaces de precipitar los tres cationes (Cu, Fe y Mn) contenidos en los tres distintos AMD, a sus respectivas concentraciones. Comprobándose que los cationes mencionados anteriormente, interfieren en la reacción consumiendo NaHS y que además parte del H_2S producido escapa a la atmosfera desde la solución, lo que conlleva a aumentar la dosificación necesaria de NaHS para la sulfidización y precipitación del cobre, lo que se verifica con la adición del 150% de NaHS para lograr el 100% de Cu precipitado para el caso del AMD-2 y AMD-3.

Se define y comprueba que la solución óptima de lavado de membranas corresponde a la mezcla de HCl, HNO_3 y agua pura, en una proporción de 1:1:1 [v/v] manteniendo el potencial oxido-reducción sobre los 750 [mV], con esto se logran recuperaciones de membranas en promedio del 93%. En el caso de la solución de glicina-peróxido se necesitan estudios futuros de su comportamiento, ya que la membrana necesita periodos largos de remojo en la solución (10 días), sin embargo, es posible alcanzar recuperaciones de hasta un 99,3%

El proceso de microfiltración, basado en una precipitación de sulfuros por medio de una reacción de sulfidización, para recuperar cobre desde drenajes ácidos de la industria minera del cobre, muestra buenos resultados en términos de recuperación de cobre, ley de cobre, control de parámetros operacionales, limpieza de membranas y consumo de reactivos. No obstante, a bajas concentración de cobre en el AMD (50 [ppm]) es posible que se puedan presentar algunos problemas de ensuciamiento de membranas debido a partículas ultrafinas tanto en la superficie como en los poros de las membranas, aun así, la recuperación del cobre por medio de membranas de microfiltración es altamente eficiente logrando recuperar todo el cobre precipitado y con valores de leyes de cobre en los precipitados muy superiores a los de un concentrado de cobre.

De acuerdo, a los resultados presentados se recomienda realizar estudios futuros en el entendimiento del tipo de ensuciamiento de la membrana, optimización y estandarización del lavado, evaluar el uso de membranas de ultrafiltración y además estudiar el comportamiento de agregación de los precipitados bajo determinadas condiciones operacionales, principalmente con la finalidad de asegurar su aplicabilidad industrial a distintas concentraciones de cobre en el AMD.

Además, se recomienda contar con valores cuantitativos de las fracciones de los elementos que precipitaron ya sea como hidróxido o como sulfuro, ya sea por análisis XRD (X-Ray Diffraction), o por análisis Qemscan.

Glosario

AMD: Acid Mine Drainage.

ARD: Acid Rock Drainage.

NaHS: Sulfidrato de Sodio.

AMD-1: Acid Mine Drainage o drenaje de ácido de mina a la concentración baja de cobre (50 [ppm]).

AMD-2: Acid Mine Drainage o drenaje de ácido de mina la concentración media de cobre (1.250 [ppm]).

AMD-3: Acid Mine Drainage o drenaje de ácido de mina la concentración alta de cobre (2.500 [ppm]).

TMP: Presión transmembrana.

Flux: Flujo de permealidad.

Factor Mg: Razón teórica de ppm de Mg disuelto en base a los [ppm] de Al precipitados.

NTU: cantidad de sólidos suspendidos totales.

MF: Microfiltración.

NF: Nanofiltración.

UF: Ultrafiltración.

RO: Ósmosis inversa.

HDS: High Density Sludge o clarificadores de alta densidad.

XRD: X-Ray Diffraction o difracción de rayos X.

XRF: X-Ray Fluorescence o fluorescencia de rayos X.

Bibliografía

- Abdelrasoul, A., Doan, H., & Lohi, A. (2013). Fouling in Membrane Filtration and Remediation Methods. *Mass Transfer - Advances in Sustainable Energy and Environment Oriented Numerical Modeling*. doi:10.5772/52370
- Abdelrasoul, A., Doan, H., & Lohi, A. (2013). Fouling in Membrane Filtration and Remediation Methods. *Mass Transfer. Advances in Sustainable Energy and Environment Oriented Numerical Modeling*, 195–218.
- Adams, J., Shaw, S., Cebulski, N., Kolcak, F., & Hruska, T. (2004). Microbial treatment of metals and organics in mining waters. Sludge management and treatment of weak acid or neutral pH drainage. *Ontario MEND Workshop* (p. E8). Ottawa, Canada: CANMET.
- Ahmad, A. L., & Ooi, B. S. (2010). A study on acid reclamation and copper recovery using low pressure nanofiltration membrane. *Chemical Engineering*, 257-263. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.014
- Akcil, A., & Koldas, S. (2006). Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 1139-1145. doi:10.1016/j.jclepro.2004.09.006
- Akinwekomi, V., Kefeni, K., Maree, J., & Msagati, T. (2016). Integrated acid mine drainage treatment in two steps: separate removal of metals and sulphate. *International Journal of mineral processing*, 83-90.
- Aksu, S., & Doyle, F. M. (2001). Electrochemistry of Copper in Aqueous Glycine Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, B51-B57. doi:10.1149/1.1344532
- Alkhudhiri, A., & Darwish, N. H. (2012). Membrane distillation: a comprehensive review. *Desalination*, 2-18. doi:https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.08.027
- Al-Tarazi, M., Heesink, B., Versteeg, G. F., Azzam, M. O., & Azzam, K. (2005). Precipitation of CuS and ZnS in a bubble column reactor. *AIChE Journal*, 235 - 246. doi:10.1002/aic.10310
- Al-Zoubi, H., Riegerb, A., Steinbergerb, P., Pelzc, W., Hasenederb, R., & Härtelb, G. (2010a). Nanofiltration of Acid Mine Drainage. *Desalination and Water Treatment*, 1-14. doi:10.5004/dwt.2010.1316
- Al-Zoubi, H., Riegerb, A., Steinbergerb, P., Pelzc, W., Hasenederb, R., & Härtelb, G. (2010b). Optimization Study for Treatment of Acid Mine Drainage Using Membrane Technology. *Separation Science and Technology*, 2004–2016. doi:10.1080/01496395.2010.480963
- Ambiado, K., Bustos, C., Schwarz, A., & Bórquez, R. (2017). Membrane technology applied to acid mine drainage from copper mining. *Water Science & Technology*, 705-715.
- ANDALAFT SENOCIAÍN, J. (2017). *Evaluación del ensuciamiento en la nanofiltración de drenaje ácido minero*. Concepción: Departamento de Ingeniería Civil, Facultad de Ingeniería. Universidad de Concepción.
- ASCE. (1989). *Sulfide in Wastewater Collection and Treatment. Manuals and Reports on Engineering Practice No. 69*. New York, USA.: American Society of Civil Engineers,.
- Asef, C. (2012). Climate change adaptation in acid sulphate landscapes. *American Journal of Environmental Sciences*, 433-442. doi:http://dx.doi.org/10.3844/ajessp.2012.433.442.
- Astudillo-Castro, C. L. (2014). Limiting Flux and Critical Transmembrane Pressure Determination Using an Exponential Model: The Effect of Concentration Factor, Temperature, and Cross-Flow Velocity during Casein Micelle Concentration by Microfiltration. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 414-425. doi:dx.doi.org/10.1021/ie5033292
- Bacchin, P., Aimar, P., & Field, R. W. (2006). Critical and sustainable fluxes : theory , experiments and applications. *Journal of Membrane Science*, 42-69.
- Baltpurvins, K. A., Burns, R. C., Lawrance, G. A., & Stuart, A. D. (1997). Effect of electrolyte composition on zinc hydroxide precipitation by lime. *Water Research*, 973-980. doi:10.1016/S0043-1354(96)00327-2
- Banfalvi, G. (2006). Removal of insoluble heavy metals sulfides from water. *Chemosphere*, 1231-1234. doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.08.066
- Bórquez, R., & Ferrer, J. (2016). Seawater desalination by combined nanofiltration and ionic exchange. *Desalination and water treatment* , 1-11. doi:10.1080/19443994.2016.1184185
- Cardew, P. T., & Le, M. S. (1998). *Membrane Processes: A Technology Guide*. Cambridge, UK.: The Royal Society of Chemistry. Retrieved from https://books.google.cl/books?id=XG0oDwAAQBAJ&pg=PR59&lpg=PR59&dq=advantage+and+disadvantage+s+RO,+NF,+UF+and+MF&source=bl&ots=yo_UhErcXM&sig=ACfU3U0Wn32Ix0uh_Yvl_3jUUqZdxTwp-g&hl=es-419&sa=X&ved=2ahUKewjJu6nD1NzpAhVzIrkGHWZYBBwQ6AEwDXoECAcQAQ#v=onepage&q=
- Chen, T., Yana, B., Lei, C., & Xiao, X. (2014). Pollution control and metal resource recovery for acid mine drainage. *Hydrometallurgy*, 112–119.
- Cochilco. (2014). *Anuario de Estadísticas del Cobre y Otros Minerales 1994-2013*.

- Cochilco. (2018). Retrieved from <https://www.cochilco.cl:https://www.cochilco.cl/Paginas/Estadisticas/Bases%20de%20Datos/Bases-de-Datos.aspx>
- Costello, C. (2003). *Acid Mine Drainage: Innovative Treatment Technologies*. Washington D.C.: U.S. Environmental Protection Agency. Office of Solid Waste and Emergency Response Technology Innovation Office.
- Coulton, R., Bullen, C., Dolan, J., Hallet, C., Wright, J., & Marsden, C. (2003b). *Wheal Jane mine water active treatment plant-design, construction and operation*. London, UK.: Contaminated Land: Applications in Real Environments.
- Cséfalvay, E., Pauer, V., & Mizsey, P. (2009). Recovery of copper from process waters by nanofiltration and reverse osmosis. *Desalination*, 132-142. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.11.070>
- Dialynas, E., & Diamadopoulou, E. (2009). Integration of a membrane bioreactor coupled with reverse osmosis for advanced treatment of municipal wastewater. *Desalination*, 302-311. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.01.046>
- Dinardo, O., Kondos, P. D., MacKinnon, D. J., McCready, R. G., Riveros, P. A., & Skaff, M. (1991). *Study of metals recovery/recycling from acid mine drainage*. Ontario, Canada: MEND Treatment Committee, Mineral Sciences Laboratories. Retrieved from <http://mend-nedem.org/wp-content/uploads/2013/01/3.21.1a.pdf>
- Doya, I., & Duchesne, J. (2003). Neutralization of acid mine drainage with alkaline industrial residues: laboratory investigation using batch-leaching tests. *Applied Geochemistry*, 1197-1213. doi:[https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00246-9](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00246-9)
- Du, T., Luo, Y., & Desai, V. (2004). The combinatorial effect of complexing agent and inhibitor on chemical–mechanical planarization of copper. *Microelectronic Engineering*, 90-97. doi:10.1016/j.mee.2003.08.008.
- Egiebor, N. O., & Oni, B. (2007). Acid rock drainage formation and treatment: a review. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 47–62. doi:10.1002/apj.057
- Ein-Eli, Y., Abelev, E., & Starosvetsky, D. (2004). Electrochemical aspects of copper chemical mechanical planarization (CMP) in peroxide based slurries containing BTA and glycine. *Electrochimica Acta*, 1499-1503. doi:10.1016/j.electacta.2003.11.010
- Elazhar, F., Tahaikt, M., Achatei, A., Elmidaoui, F., Taky, M., El Hannouni, F., . . . Elmidaoui, A. (2009). Economical evaluation of the fluoride removal by nanofiltration. *Desalination*, 154-157. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.06.017>
- Fard, A. K., McKay, G., Buekenhoudt, A., Sulaiti, H. A., Motmans, F., Khraisheh, M., & Atieh, M. (2018). Inorganic Membranes: Preparation and Application for Water Treatment and Desalination. *Materials*, 1-47. doi:10.3390/ma11010074
- Field, R. W., Wu, D., Howell, J. A., & Gupta, B. B. (1995). Critical flux concept for microfiltration fouling. *Journal of Membrane Science*, 259-272.
- Filion, M. P., Sirois, L. L., & K., F. (1990). Acid mine drainage research in Canada. *CIMM Bull.*, 33-44.
- Fiset, J., Zinck, J., & Nkinamubanzi, P. (2003). Chemical stabilization of metal hydroxide sludge. In: *Proceedings of the X International Conference on Tailings and Mine Waste* (pp. 329-332). Vail CO, USA: AA Balkema.
- Ford, K. L. (2003). *Passive Treatment Systems for Acid Mine Drainage*. Denver, Colorado.: National Science and Technology Center.
- Fripp, J., Ziemkiewicz, P. F., & Charkavorki, H. (2000). Acid mine drainage treatment. *EMRRP-SR-14*, 1-7. Retrieved from <https://erdc-library.erdcdren.mil/jspui/bitstream/11681/3952/1/TN-EMRRP-SR-14.pdf>
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 407- 418.
- Fundación Chile . (2015). *Guía Metodológica para la Estabilidad Química de Faenas e Instalaciones Mineras*. Santiago, Chile.: Sernageomin. MInisterio de Minería. Gobierno de Chile.
- Gaikwad, R. W., Sapkal, R. S., & Sapkal, V. S. (2010). Removal of copper ions from acid mine drainage wastewater using ion exchange technique: factorial design analysis. *Journal of Water Resource and Protection*, 984-989. doi:10.4236/jwarp.2010.211117.
- Gazea, B., Adam, K., & Kontopoulos, A. (1996). A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. *Minerals Engineering*, 23-42.
- Gim-Krumm, M., Quilaqueo, M., Rojas, V. S., Ruby-Figuero, R., Cortés-Arriagada, D., Romero, J., . . . Estay, H. (2019). Impact of precipitate characteristics and precipitation conditions on the settling performance of a sulfide precipitation process: An exhaustive characterization of the aggregation behavior. *Hydrometallurgy*, 1-14.
- Golshenas, A., Sadeghian, Z., & Nezamoddin, A. S. (2020). Performance evaluation of a ceramic-based photocatalytic membranereactor for treatment of oily wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 1-8. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101186>
- González-Muñoz, M. J., Rodríguez, M. A., Luque, S., & Álvarez, J. R. (2006). Recovery of heavy metal industry waste waters by chemical precipitation and nanofiltration. *Desalination*, 742-744. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.03.498>

- Guía Metodológica sobre Drenaje Ácido en la Industria Minera. (2002). *Guía Metodológica sobre Drenaje Ácido en la Industria Minera*. Consejo nacional de producción limpia. Retrieved from <http://sitiohistorico.sernageomin.cl/pdf/mineria/cierrefaena/DocumentosRelacionados/Guia-Metodologica-Drenaje-Acido-Industria-Minera.pdf>
- Gusek, J. (2004). Scaling up design challenges for large scale sulphate reducing bioreactors. *Proceedings America Society of Mining and Reclamation* (pp. 752-765). West Virginia : ASMR. doi:10.21000/JASMR04010752
- Habashi, F. (2007). Copper Metallurgy at the Crossroads. *Journal of Mining and Metallurgy*, 1 - 19. doi:10.1080/08827509508914178
- Halbert, B. E., Knapp, R. A., Maltby, J. W., & Vivyurka, A. J. (1989). In Proceedings of CIM International Symposium on Tailings and Effluent Management. (p. 83). New York: Pergamon Press.
- Harris, M. A., & Ragusas, S. (2001). Biorremediation of acid drainage using decomposable plant material in a constant flow bioreactor. *Environmental Geology*, 1192-1204. doi:<https://doi.org/10.1007/s002540100298>
- Hengen, T. J., Squillace, M. O., & Stone, J. J. (2014). Lyfe cycle assessment analysisi of active and passive acid mine drainage treatment technologies. *Resources, Conservation and Recycling*, 160-167. doi:10.1016/j.resconrec.2014.01.003
- Herrera, P., Uchiyama, H., Igarashi, T., & Asa. (n.d.).
- Herrera, P., Uchiyama, H., Igarashi, T., Asakura, K., Ochi, Y., Ishizuka, F., & Kawada, S. (2007). Acid mine drainage treatment through a two-step neutralization ferrite-formation process in northern Japan: physical and chemical characterization of the sludge. *Minerals Engineering*, 1309-1314. doi:10.1016/j.mineng.2007.08.002
- Hilal, N., Al-Zoubi, H., Darwish, N., Mohamma, A., & Abu Arabi, M. (2004). A comprehensive review of annofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy. *Desalination*, 281-308. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.01.007>
- Huisman, J. L., Schouten, G., & Schultz, C. (2006). Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry. *Hydrometallurgy*, 106-113.
- Hydrometrics, Inc. (2001). *Water Online*. Retrieved from www.wateronline.com: <https://www.wateronline.com/doc/a-new-process-for-sulfate-removal-from-indust-0001>
- Ibáñez Lorente, R. (2007). *Estudio de la ultrafiltración de proteínas modelo con membranas cerámicas*. Granada: Universidad de Granada.
- Idesol Ingenieros S.A. (2005). *Recuperación de Cobre desde Efluentes Sulfatados Ácidos*. Santiago, Chile.: Fondo Nacional de Desarrollo Tecnológico y Productivo. Fontec - Corfo.
- Johnson, D. B., & Hallberg, K. B. (2002). Pitfalls of passive mine water treatment. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 335-343. doi:<https://doi.org/10.1023/A:1023219300286>
- Johnson, D. B., & Hallberg, K. B. (2005). Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment*, 3-14.
- Kalin, M. (2004). Passive mine water treatment: the correct approach? *Ecological Engineering*, 299-304. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2004.06.008>
- Kalin, M., Fyson, A., & Wheeler, W. N. (2006). The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage. *Science of the Total Environment*, 395-408.
- Kefeni, K. K., Msagati, T. A., & Mamba, B. B. (2017). Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource. A Review, 2017. *Journal of Cleaner Production*, 475-493.
- Kefeni, K. K., Msagati, T. M., Maree, J. P., & Mamba, B. B. (2015). Metals and sulphate removal from acid mine drainage in two steps via ferrite asludge and barium sulphate formation. *Minerals Engineering*, 79-87. doi:10.1016/j.mineng2015.07.016
- Kleinmann, R. L., Hedin, R. S., & Nairn, R. W. (1998). Treatment of mine drainage by anoxic limestone drains and constructed wetlands. *Environmental Science*, 303-319.
- Kolthoff, I. M., & Moltzau, D. R. (1935). Induced Precipitation and Properties of Metal Sulfides. *Chemical Reviews*, 293-295. doi:<https://doi.org/10.1021/cr60058a001>
- Kongsricharoern, N., & Polprasert, C. (1995). Electrochemical precipitation of chromium (Cr6+) from an electroplating wastewater. *Water Science and Technology*, 109-117. doi:10.1016/0273-1223(95)00412-G
- Kratochvil, D., Ye, S., & Lopez, O. (2015). Commercial Case Studies of Life Cycle Cost Reduction of ARD Treatment with Sulfide Precipitation. *10th International Conference on Acid Rock Drainage & IMWA Annual Conference* (pp. 909-919). Santiago: Curran Associates, Inc.
- Kratochvil, D., Ye, S., & Lopez, O. (2015). Commercial Case Studies of Life Cycle Cost Reduction of ARD Treatment with Sulfide Precipitation. *10th International conference on Acid Rock Drainage & IMWA Annual Conference* (pp. 909-919). Santiago, Chile: Mine Environment Neutral Drainage.
- Kuyucak, N. (2001). Acid mine drainage: Treatment options for mining effluents. *Mining Environmental Management. Mining Environmental Management*, 12-15.
- Kuyucak, N. (2002). Acid mine drainage prevention and control options. *CIM Bulletin*, 96-102.

- Lakovleva, E., Mäkilä, E., Salonen, J., Sitarz, M., Wang, S., & Sillanpää, M. (2015). Acid mine drainage (AMD) treatment: neutralization and toxic elements removal with unmodified limestone. *Ecological Engineering*, 30-40. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.04.046>
- Lastra, A., Gómez, D., Romero, J., Francisco, J. L., Luque, S., & Álvarez, J. R. (2004). Removal of metal complexes by nanofiltration in a TCF pulp mill: technical and economic feasibility. *Membrane Science*, 97-105. doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.05.012>
- Ledin, M., & Pedersen, K. (1996). The environmental impact of mine wastes-role of microorganisms and their significance in treatment of mine wastes. *Earth-Science Reviews*, 67-108.
- Lee, S., & Lee, C. (2000). Effect of operating conditions on CaSO₄ scale formation mechanism in nanofiltration for water softening. *Water Research*, 3854-3866. doi:10.1016/S0043-1354(00)00142-1
- Lens, P., Pol, L. H., Wilderer, P., & Asano, T. (2002). *Water Recycling and Resource Recovery in Industry. Analysis, Technologies and Implementation*. London, UK.: IWA Publishing.
- Lewis, A. E. (2010). Review of metal sulphide precipitation. *Hydrometallurgy*, 222-234.
- Lide, D. R. (2004-2005). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85th ed. Boca Raton: CRC Press.
- Liu, F., Zhang, G., Meng, Q., & Zhang, H. (2008). Performance of nanofiltration and reverse osmosis membranes in metal effluent treatment. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 441-445. doi:[https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(08\)60102-0](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(08)60102-0)
- Liu, M., Lü, Z., Chen, Z., Yu, S., & Gao, C. (2011). Comparison of reverse osmosis and nanofiltration membranes in the treatment of biologically treated textile. *Desalination*, 372-378.
- Luptakova, A., Balintova, M., Jencarova, J., Macingova, E., & Prascakova, M. (2010). Metals recovery from acid mine drainage. *Nova Biotechnologica*, 23-32.
- Luther III, G. W., Rickard, D. T., Theberge, S., & Olroyd, A. (1996). Determination of Metal (Bi) Sulfide Stability Constants of Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, and Zn²⁺ by Voltammetric Methods. *Environmental Science and Technology*, 671-679. doi:<https://doi.org/10.1021/es950417i>
- Matlock, M., & Howerton, B. S. (2002). Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage. *Water Research*, 4757-4764. doi:[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00149-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00149-5)
- McDonald, D. M., Webb, J. A., & Musgrave, R. J. (2006). The effect of neutralization method and reagent on the rate of Cu and Zn release from acid rock drainage treatment sludges. *American Society of Mining and Reclamation*, 1198-1218. doi:10.21000/JASMR06
- Ministerío de Minería. (2012). *Aprueba Reglamento de la Ley de Cierre de Faenas e Instalaciones Mineras*. Santiago, Chile.: Biblioteca del Congreso Nacional de Chile. Retrieved from <https://www.leychile.cl/N?i=1045967&f=2012-11-22&p=>
- Mohsen-Nia, M., Montazeri, P., & Modarress, H. (2007). Removal of Cu²⁺ and Ni²⁺ from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes. *Desalination*, 276-281. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.01.043>
- Mokone, T. P., van Hille, R., & Lewis, A. (2010). Effect of solution chemistry on particle characteristics during metal sulfide precipitation. *Colloid and Interface Science*, 10-18.
- Monhemius A., J. (1977). Precipitation diagrams for metal hydroxides, sulfides, arsenates and phosphates. *Imperial College of Science and Technology, London*, C202-C206.
- Motsi, T., Rowson, N. A., & Simmons, M. J. (2009). Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *Elsevier*, 42-48. doi:<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2009.02.005>
- Mulder, M. (1997). *Basic principles in membrane technology*. Dordrecht: Springer. doi:<https://doi.org/10.1007/978-94-017-0835-7>
- Mullaney, J. R., Lorenz, D. L., & Arntson, A. D. (2009). *Chloride in Groundwater and Surface Water in Areas Underlain by the Glacial Aquifer System*. Virginia, U.S.: U.S. Department of the Interior. U.S. Geological Survey. Retrieved from <https://pubs.usgs.gov/sir/2009/5086/pdf/sir2009-5086.pdf>
- Mullet, M., Fornarelli, R., & Ralph, D. (2014). Nanofiltration of mine water: impact of feed pH and membrane charge on resource recovery and water discharge. *Membranes (Basel)*, 163-180. doi:10.3390/membranes4020163
- Mulopo, J. (2015). Continuous pilot scale assessment of the alkaline barium calcium. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1295-1302.
- Murthy, Z., & Chaudhari, L. (2008). Application of nanofiltration for the rejection of nickel ions from aqueous solutions and estimation of membrane transport parameters. *Hazardous Materials*, 70-77. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.02.085
- Muthukrishnan, M., & Guha, B. K. (2008). Effect of pH on rejection of hexavalent chromium by nanofiltration. *Desalination*, 171-178. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.04.054>
- Nairn, R. W., Hedin, R. S., & Watzlaf, G. R. (1992). Generation of alkalinity in an anoxic limestone drain. *Proc. of the 9th Annual National Meeting of the American Society for surface Mining and Reclamation.*, (pp. 14-18). Duluth, Minnesota.

- Nasir, S., Ibrahim, E., & Arief, A. (2016). Design and Experimental Testing of Small-scale Acid Mine Drainage Treatment Plant. *Journal of Material and Environmental Science.*, 2912-2918.
- Neculita, C. M., Zagury, G. J., & Bussi re, B. (2007). Passive treatment of acid mine drainage in bioreactors using sulphate-reducing bacteria: Critical review and research needs. *Journal of environmental quality*, 1-16. doi:10.2134/jeq2006.0066.
- Nguyen, C. M., Bang, S., Cho, J., & Kim, K. W. (2009). Performance and mechanism of arsenic removal from water by nanofiltration membrane. *Desalination*, 82-94. doi:https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.04.047
- Ning, R. Y. (2011). *Expanding Issues In Desalination*. Rijeka, Croatia: In Tech.
- Olds, W. E., Tsang, D. C., Weber, P. A., & Weisener, C. G. (2013). Nickel and zinc removal from acid mine drainage: roles of sludge area and neutralising agents. *Journal of Mining*, 1-6. doi:10.1155/2013/698031
- Oraby, E., & Eksteen, J. (2014). The selective leaching of copper from a gold–copper concentrate in glycine solutions. *Hydrometallurgy*, 14-19. doi:https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.09.005
- Park, I., Tabelin, C. B., Jeon, S., Li, X., Seno, K., Ito, M., & Hiroyoshi, N. (2019). A review of recent strategies for acid mine drainage prevention and mine tailings recycling. *Chemosphere*, 588-606.
- Patrick, R. A., Mosselmans, J., J.M., C., England, K., Helz, G., Garner, C., & Vaughan, D. (1997). The structure of amorphous copper sulfide precipitates: An X-ray absorption study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2023-2036. doi:https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00061-6
- Pellegrino, J. (2000). Filtration and Ultrafiltration. *Separation and Purification Methods*, 91–118. doi:10.1081/SPM-100100004
- Pennsylvania Department of Environmental Protection. (1999). *The science of acid mine drainage and passive treatment*. Harrisburg, PA.: Publication 5400-BK-DEP2365.
- Pizzichini, M., & Russo, C. (2002). Water Purification-Desalination with Membrane Technology Supplied With Renewable Energy. *Italian National Agency for New Technology Energy and the Environment. ENEA.*, 1-10.
- Pollice, A., Brookes, A., Jefferson, B., & Judd, S. J. (2005). Sub-critical flux fouling in membrane bioreactors - A review of recent literature. *Desalination*, 221-230. doi:10.1016/j.desal.2004.09.012
- Postgate, J. R. (1984). *The Sulfate Reducing Bacteria*. Cambridge University Press, 208.
- Potgieter-Vermaak, S. S., Potgieter, J. H., Monama, P., & Van Grieken, R. (2006). Comparison of limestone, dolomite and fly ash as pre-treatment agents for acid mine drainage. *MInerals Engineering*, 452-462.
- Rautenbach, R., & Gröschl, A. (1990). Separation potencial of nanofiltration membranes. *Desalination*, 73-84. doi:https://doi.org/10.1016/0011-9164(90)85021-2
- Sahai, R. (2000). *Encyclopedia of Separation Science*. Academic PRESS. doi:https://doi.org/10.1016/B0-12-226770-2/05151-6
- Sampaio, R., Timmers, R. A., Xu, Y., Keesman, K. J., & Lens, P. (2008). Selective precipitation of Cu from Zn in a pS controlled continuously stirred tank reactor. *Journal of hazardous materials*, 256-265. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.09.117
- Seriche, G. (2018). *Desarrollo de proceso de recuperación de cobre, zinc y cianuro en minería de oro, empleando reacciones de sulfidaci n en membranas de microfiltración*. Santiago de Chile: Universidad de Santiago.
- Sheoran, A. S., & Sheoran, V. (2005). Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review. *Minerals Engineering*, 105-116.
- Shon, H. K., Phuntsho, S., Chaudhary, D. S., Vigneswaran, S., & Cho, J. (2013). Nanofiltration for water and wastewater treatment –a mini review. *Drinking Water Engineering Science*, 47–53. doi:10.5194/dwes-6-47-2013
- Sierra, C., Álvarez Saiz, J. R., & Gallego, J. L. (2013). Nanofiltration of Acid Mine Drainage in an Abandoned Mercury Minig Area. *Water Air Soil Pollut*, 1-12.
- Simate, G. S., & Ndlovu, S. (2014). Acid mine drainage: Challenges and opportunities. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1785–1803.
- Singh, R. (2015). *Membrane Technology and Engineering for Water Purification (2nd Edition)*. Elsevier Ltd.
- Skousen, J. G., Sexstone, A., & Ziemkiewicz, P. F. (2000). Acid Mine Drainage Control and Treatment. *American Society of Agronomy and American Society for Surface Mining and Reclamation*.
- Skousen, J., Rose, A., Geidel, G., Evans, R., & Hallier, W. (1998). *ADTI handbook of technologies for avoidance and treatment of acid mine drainage*. West Virginia: National Mine Land Reclamation Center. Retrieved from https://www.wri.wvu.edu/files/d/c2e42b2b-e40d-4ada-8bad-3c264d867e76/99-handbook-avoidance-remediation.pdf
- Sole, K. C., Prinsloo, A., & Hardwick, E. (2016). Recovery of copper from Chilean mine waste waters. *Proceedings IMWA* (pp. 1295-1302). Freiburg, Germany: Mining Meets Water - Conflicts and Solutions.
- Sukola, K., Wang, F., & Tessier, A. (2005). Metal-sulfide species in oxic waters. *Analytica Chimica Acta*, 183-195. doi:10.1016/j.aca.2004.10.009
- the PIRAMID-Consortium. (2003). *Engineering Guidelines for the Passive Remediation of Acidic and/or Metalliferous Mine Drainage and Similar Wastewaters*. UK: University of Newcastle Upon Tyne.

- Tolonen, E.-T., Sarpola, A., Hu, T., Rämö, J., & Lassi, U. (2014). Acid mine drainage treatment using by-products from quicklime manufacturing as neutralization chemicals. *Chemosphere*, 419-424. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.07.090
- United States Environmental Protection Agency Design Manual. (1983). Neutralization of acid mine drainage. *Environmental Research Laboratory*.
- Van der Bruggen, B., Everaert, K., Wilms, D., & Vandecasteele, C. (2001). Application of nanofiltration for removal of pesticides, nitrate and hardness from ground water: rejection properties and economic evaluation. *Membrane Science*, 239-248. doi:https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00517-8
- Wang, L. K., Hung, Y. T., & Shamma, N. K. (2009). *Handbook of advanced industrial and hazardous wastes treatment*. Boca Raton, FL.: CRC Press.
- Wang, L. P., Ponou, J., Matsuo, S., Okaya, K., Dodbiba, G., Nazuka, T., & Fujita, T. (2013). Integrating sulfidization with neutralization treatment for selective recovery of copper and zinc over iron from acid mine drainage. *Miner als Engineering*, 100-107.
- Water Environment Federation. (2006). *Membrane Systems for Wastewater Treatment*. WEF Press. Retrieved from https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9780071464192
- Watten, B. J., Sibrell, P. L., & Schwartz, M. F. (2005). Acid neutralization within limestone sand reactors receiving coal mine drainage. *Environmental Pollution*, 295-304. doi:10.1016/j.envpol.2005.01.026
- Waybrant, K. C., Ptacek, C. J., & Blowes, D. W. (2002). Treatment of Mine Drainage Using Permeable Reactive Barriers: Column Experiments. *Environmental Science Technologie* , 1349-1356.
- Wentzler, T., & Aplan, F. F. (1992). In Proceedings of the Symposium on Emerging Process Technologies for a Cleaner Environment. (p. 149). Phoenix, AZ: Chander S, Richardson PE, El-Shall H (eds).
- Ziemkiewicz, P. F., Skousen, J. G., & Simmons, J. (2003). Long-term Performance of Passive Acid Mine Drainage Treatment Systems. *Mine Water and the Environment*, 1-12. doi:10.1007/s10230-003-0012-0
- Zinck, J. M. (2004). Sludge Management - an update on technologies. *Proceedings of the 2004 Ontario MEND Workshop, Sludge Management and Treatment of Weak Acid or Neutral pH Drainage* (p. B3). Sudbury, Canada: CANMET.

ANEXOS

Anexo A: Resultados de pruebas exploratorias

A continuación, en la Tabla 20, Tabla 21 y

Tabla 22 se presentan los resultados operaciones de las pruebas exploratorias para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3 respectivamente.

En la Tabla 23, se presentan los valores de tamaño promedio de partícula a las 5 dosificaciones de NaHS para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3.

Tabla 20. Pruebas exploratorias a 5 dosificaciones de NaHS y 3 concentraciones de Cu en el AMD-1

	pH	Eh	Cu [mg/L]	% Recuperación Cu	Potencial Zeta
AMD-1	2,22	522,7	50		
100% NaHS	2,18	358,3	22,44	55,1	-19,2
100% NaHS Duplicado	2,16	349,3	21,34	57,3	-19,4
110% NaHS	2,17	369,5	18,16	63,7	-18,2
110% NaHS Duplicado	2,15	362,6	18,24	63,5	-22,6
120% NaHS	2,15	227,5	13,73	72,5	-23,7
120% NaHS Duplicado	2,14	228,4	13,99	72,0	-22,1
	pH	Eh	Cu [mg/L]	% Recuperación Cu	
AMD-1	2,36	508,8	50		
150% NaHS	2,27	-43,9	<0,2	100	
150% NaHS Duplicado	2,27	-37,2	0,24	99,5	
180% NaHS	2,29	-33,2	0,49	99,0	
180% NaHS Duplicado	2,29	-45,2	<0,2	100	

Tabla 21. Pruebas exploratorias a 5 dosificaciones de NaHS y 3 concentraciones de Cu en el AMD-2

	pH	Eh	Cu [mg/L]	% Recuperación Cu	Potencial Zeta
AMD-2	1,58	514,05	1250		
100% NaHS	1,4	270,6	491,8	60,7	-5,0
100% NaHS Duplicado	1,4	271,1	505,2	59,6	-3,8
110% NaHS	1,4	265,6	382,28	69,4	-11,3
110% NaHS Duplicado	1,41	265,5	381,98	69,4	-8,2
120% NaHS	1,36	265,5	257,25	79,4	-11,2
120% NaHS Duplicado	1,37	265,6	272,75	78,2	-19,9

	pH	Eh	Cu [mg/L]	% Recuperación Cu
AMD-2	1,69	497,2	1250	
150% NaHS	1,49	-103,8	<0,2	100
150% NaHS Duplicado	1,48	-93,3	<0,2	100
180% NaHS	1,58	-89,5	<0,2	100
180% NaHS Duplicado	1,58	-90,1	<0,2	100

Tabla 22. Pruebas exploratorias a 5 dosificaciones de NaHS y 3 concentraciones de Cu en el AMD-3

	pH	Eh	Cu [mg/L]	% Recuperación Cu	Potencial Zeta
AMD-3	1,365	503	2500		
100% NaHS	1,21	263,1	785,88	68,6	-10,1
100% NaHS Duplicado	1,21	263,8	828,15	66,9	-7,3
110% NaHS	1,15	263,3	622,55	75,1	-17,9
110% NaHS Duplicado	1,16	265,7	635,03	74,6	-12,9
120% NaHS	1,15	257,7	410,43	83,6	-19,3
120% NaHS Duplicado	1,15	256,9	404,13	83,8	-16,7
	pH	Eh	Cu [mg/L]	% Recuperación Cu	
AMD-3	1,43	487,8	2500		
150% NaHS	1,26	-91,6	<0,2	100	
150% NaHS Duplicado	1,27	-85,3	<0,2	100	
180% NaHS	1,36	-115,1	<0,2	100	
180% NaHS Duplicado	1,36	-113,7	<0,2	100	

Tabla 23. Tamaño promedio de partícula a 5 dosificaciones de NaHS y 3 concentraciones de Cu en el AMD-1, AMD-2 y AMD-3

Promedio Tamaño Particula [μm]	AMD-1	AMD-2	AMD-3
100% NaHS	13,7	42,6	33,7
100% NaHS Duplicado	15,1	37,5	35,9
110% NaHS	11,3	36,7	32,8
110% NaHS Duplicado	10,2	42,1	40,8
120% NaHS	18,7	28,6	26,9
120% NaHS Duplicado	20,3	25,7	36,1
150% NaHS	30,6	32,9	25,1
150% NaHS Duplicado	20,8	36,0	36,3
180% NaHS	19,3	22,6	27,8
180% NaHS Duplicado	16,0	25,5	25,6
Promedio	17,6	33,0	32,1
Desviación estándar	5,9	7,1	5,4
Mínimo	11,7	25,9	26,7
Máximo	23,5	40,1	37,5

Anexo B: Resultados de presión transmembrana crítica y Flux Límite para la membrana de microfiltración a emplear para el AMD-3 a 150% NaHS de dosificación estequiométrica.

A continuación, en la Tabla 24 se presentan los resultados de las pruebas para determinar la presión transmembrana crítica y flux límite del proceso a 1 Bar, 2 Bar y 3 Bar para el AMD-3 a 150% NaHS.

En la Tabla 25, se observan los datos medidos de flux a 1, 2 y 3 bar para el AMD-3 más la dosificación de 150% NaHS.

- **Cálculo del flux:** se utilizó la Ecuación 30 con datos obtenidos según balanza electrónica cada 10 segundos. Para el análisis de datos de flux se consideró el promedio de 3 datos, o sea, el promedio cada 30 segundos.

Ecuación 30

$$Flux \left[\frac{m^3}{m^2 * s} \right] = \frac{gramos_{(t+1)} - gramos_{(t)}}{Area * (t_{(t+1)} - t_{(t)}) * 1000 * 1000}$$
$$Flux \text{ promedio } 30 \text{ s} \left[\frac{m^3}{m^2 * s} \right] = \frac{flux_{(10)} + flux_{(20)} + flux_{(30)}}{3}$$

- **Cálculo de permeabilidad hidráulica:** se calculó el flux cada 10 segundos para 20 mediciones con la Ecuación 30 obteniéndose un valor promedio de flux para cada presión transmembrana de 1,0 Bar, 1,5 Bar y 2,0 Bar, posteriormente para obtener el valor de permeabilidad hidráulica final se realizó una relación lineal entre las permeabilidades hidráulicas y sus respectivas presiones obteniéndose la pendiente de esa relación, esta pendiente es la que se consideró como valor de “flux cada test” (después del lavado) y para el cálculo de la recuperación de la membrana se usó la Ecuación 31, siendo la “permeabilidad hidráulica inicial” la que considera el flux promedio (también obtenido cada 10 segundos para 20 mediciones) solo el paso de agua por la membrana nueva a las presiones transmembrana de 1,0 Bar, 1,5 Bar y 2,0 Bar.

Ecuación 31

$$\text{Recuperación \%} = \frac{\text{flux cada test}}{\text{permeabilidad hidráulica inicial}} * 100$$

Tabla 24. Pruebas de presión transmembrana crítica y flux límite a 1, 2 y 3 bar para AMD-3 y 150% NaHS

	AMD3-150% 1Bar	AMD3-150% 2Bar	AMD3-150% 3Bar
Membrana	7	10	10
Temperatura	15	15	15
Tiempo [min]	34	32	37
pH	1,2	1,33	1,43
pH (+NaHS +10 min)	0,96	1,05	1,14
pH permeado	1,57	1,66	1,7
pH retenido	0,75	0,98	0,95
ORP	509,1	485	451
ORP (+NaHS +10 min)	-99,9	-130,9	-100
ORP permeado	-53,2	-78,6	-30,3
ORP retenido	-25,9	-30,1	-70
NTU inicio	1350,5	1350,5	1350,5
NTU permeado	30	24	15
peso antes de secar g	9,9	10,1	10,0
% sólido Concentrado	4,75	4,8	5,018
g retenido	0,472	0,486	0,5018
g/L retenido	47,2	48,6	50,2
humedad retenido %	95,3	95,2	95,0
Cu [mg/L] permeado	<0,2	<0,2	<0,2

Tabla 25. Datos de Flux del AMD-3 + NaHS 150% a 1, 2 y 3 Bar

Tiempo [s]	Flux promedio [m3/m2*s]		
	1 Bar	2 Bar	3 Bar
40	1,66,E-04	2,19,E-04	2,35,E-04
70	1,87,E-04	2,22,E-04	2,25,E-04
100	1,41,E-04	2,23,E-04	2,24,E-04
130	1,54,E-04	2,01,E-04	2,04,E-04
40	1,64,E-04	1,99,E-04	2,04,E-04
70	1,58,E-04	1,95,E-04	1,92,E-04
100	1,56,E-04	1,93,E-04	1,99,E-04

130	1,55,E-04	1,89,E-04	1,71,E-04
160	1,61,E-04	1,85,E-04	1,85,E-04
190	1,54,E-04	1,75,E-04	1,69,E-04
220	1,49,E-04	1,76,E-04	1,71,E-04
250	1,57,E-04	1,76,E-04	1,61,E-04
280	1,49,E-04	1,75,E-04	1,65,E-04
310	1,49,E-04	1,71,E-04	1,65,E-04
340	1,43,E-04	1,75,E-04	1,62,E-04
370	1,43,E-04	1,69,E-04	1,55,E-04
400	1,39,E-04	1,69,E-04	1,53,E-04
430	1,35,E-04	1,68,E-04	1,55,E-04
460	1,35,E-04	1,61,E-04	1,43,E-04
490	1,37,E-04	1,62,E-04	1,52,E-04
520	1,26,E-04	1,61,E-04	1,49,E-04
550	1,29,E-04	1,62,E-04	1,47,E-04
580	1,29,E-04	1,59,E-04	1,35,E-04
610	1,26,E-04	1,62,E-04	1,40,E-04
640	1,25,E-04	1,51,E-04	1,44,E-04
670	1,27,E-04	1,47,E-04	1,30,E-04
700	1,23,E-04	1,49,E-04	1,42,E-04
730	1,25,E-04	1,45,E-04	1,44,E-04
760	1,20,E-04	1,50,E-04	1,27,E-04
790	1,27,E-04	1,45,E-04	1,36,E-04
820	1,21,E-04	1,44,E-04	1,31,E-04
850	1,27,E-04	1,46,E-04	1,25,E-04
880	1,25,E-04	1,44,E-04	1,29,E-04
910	1,27,E-04	1,41,E-04	1,35,E-04
940	1,18,E-04	1,46,E-04	1,26,E-04
970	1,23,E-04	1,39,E-04	1,18,E-04
1000	1,22,E-04	1,44,E-04	1,19,E-04
1030	1,21,E-04	1,39,E-04	1,22,E-04
1060	1,19,E-04	1,34,E-04	1,19,E-04
1090	1,17,E-04	1,43,E-04	1,17,E-04
1120	1,15,E-04	1,35,E-04	1,17,E-04
1150	1,19,E-04	1,33,E-04	1,14,E-04
1180	1,15,E-04	1,38,E-04	1,15,E-04
1210	1,07,E-04	1,34,E-04	1,09,E-04
1240	1,01,E-04	1,35,E-04	1,10,E-04
1270	1,02,E-04	1,35,E-04	1,10,E-04
1300	1,05,E-04	1,33,E-04	1,05,E-04
1330	1,05,E-04	1,29,E-04	1,11,E-04
1360	1,07,E-04	1,35,E-04	1,07,E-04
1390	1,09,E-04	1,23,E-04	1,00,E-04
1420	1,06,E-04	1,34,E-04	9,47,E-05

1450	1,07,E-04	1,25,E-04	1,04,E-04
1480	1,07,E-04	1,25,E-04	9,93,E-05
1510	1,05,E-04	1,22,E-04	1,10,E-04
1540	1,04,E-04	1,26,E-04	1,02,E-04
1570	1,05,E-04	1,20,E-04	1,14,E-04
1600	1,04,E-04	1,19,E-04	9,40,E-05
1630	1,03,E-04	1,19,E-04	1,04,E-04
1660	1,09,E-04	1,21,E-04	9,60,E-05
1690	1,02,E-04	1,14,E-04	1,02,E-04
1720	1,09,E-04	1,19,E-04	9,93,E-05
1750	1,01,E-04	1,12,E-04	1,05,E-04
Promedio	1,27,E-04	1,52,E-04	1,38,E-04

Anexo C: Resultados pruebas operacionales para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3 a 100%, 120% y 150% de dosificación estequiométrica de NaHS.

En la Tabla 26, Tabla 27 y Tabla 28 se presentan los datos de flux, tomados cada 30 segundos para cada AMD con su respectiva dosificación de NaHS.

En la Tabla 29, Tabla 30 y Tabla 31 se presentan todos los parámetros medidos en las pruebas operacionales.

Tabla 32 se presentan los valores de concentraciones iniciales de Cu^{+2} , FeT y Mn^{+2} en [ppm] y M.

Tabla 33, se presentan los valores de la razón molar entre el Mg y el Al y el factor Mg obtenido, el que se calculó según la Ecuación 32, Ecuación 33 y Ecuación 34. Además, en la Tabla 34 se entregan las concentraciones iniciales de los elementos requeridos para el análisis del factor Mg.

Ecuación 32

$$\text{Factor Mg} = \frac{[\text{mg}]_{\text{teóricos de Mg}^{+2} \text{ disueltos solución}}}{[\text{mg}]_{\text{iniciales de Mg}^{+2}}}$$

Ecuación 33

$$[\text{mg}]_{\text{teóricos Mg}^{+2} \text{ disueltos solución}} = \frac{[\text{ppm}]_{\text{iniciales de Mg}^{+2}}}{[\text{ppm}]_{\text{iniciales de Al}^{+3}}} * [\text{mg}]_{\text{Al}^{+3} \text{ precipitaron}}$$

Ecuación 34

$$[mg] Al^{+3}_{precipitaron} = \frac{Ley Al^{+3}_{precipitaron}}{Ley Cu^{+2}_{precipitaron}} * [ppm]_{iniciales} de Cu^{+2} * \%Cu^{+2}_{recuperado}$$

En la Tabla 35, se presentan los datos de Ley %S teórico, obtenidos asumiendo que el S esta como CuS y FeS precipitado, los cálculos se realizaron mediante la Ecuación 35 y la Ecuación 36

Ecuación 35

$$Ley \%S_{teórico} = Ley \%Fe_{precipitado} * \frac{PM_S}{PM_{Fe}} + Ley \%Cu_{precipitado} * \frac{PM_S}{PM_{Cu}}$$

Ecuación 36

$$\Delta = Ley \%S_{precipitado} - Ley S_{teórico}$$

En la Tabla 36, se observan los resultados de los análisis de XRF de los precipitados obtenido para cada test y sus respectivos duplicados.

Tabla 26. Flux medido para pruebas operacionales para el AMD-1 a 100%, 120% y 150% NaHS

Tiempo [s]	AMD- 1 Flux promedio [m ³ /m ² *s]					
	100% NaHS	100% NaHS Duplicado	120% NaHS	120% NaHS Duplicado	150% NaHS	150% NaHS Duplicado
40	8,34E-04	6,99E-04	7,31E-04	6,67E-04	6,03E-04	6,73E-04
70	8,09E-04	6,73E-04	6,59E-04	6,46E-04	5,22E-04	5,77E-04
100	7,76E-04	5,73E-04	6,17E-04	6,04E-04	5,77E-04	5,44E-04
130	7,03E-04	5,79E-04	5,41E-04	5,83E-04	4,29E-04	5,17E-04
160	6,56E-04	5,22E-04	4,90E-04	5,58E-04	4,72E-04	5,07E-04
190	6,21E-04	5,27E-04	4,91E-04	5,31E-04	4,47E-04	4,54E-04
220	5,85E-04	5,29E-04	4,28E-04	4,94E-04	4,33E-04	4,17E-04
250	5,51E-04	5,13E-04	4,10E-04	4,61E-04	3,87E-04	4,32E-04
280	5,16E-04	4,95E-04	3,77E-04	4,40E-04	3,65E-04	3,93E-04
310	4,74E-04	4,64E-04	3,45E-04	4,24E-04	3,79E-04	3,56E-04
340	4,59E-04	5,00E-04	3,37E-04	3,85E-04	3,44E-04	3,47E-04
370	4,38E-04	4,47E-04	3,29E-04	3,85E-04	2,87E-04	3,50E-04
400	4,25E-04	4,53E-04	3,28E-04	3,64E-04	3,18E-04	3,25E-04
430	3,91E-04	4,28E-04	3,23E-04	3,45E-04	3,18E-04	3,41E-04

460	4,08E-04	4,30E-04	3,06E-04	3,35E-04	3,46E-04	2,95E-04
490	3,71E-04	4,25E-04	2,98E-04	3,25E-04	2,69E-04	3,07E-04
520	3,68E-04	4,09E-04	3,05E-04	3,16E-04	2,69E-04	2,73E-04
550	3,60E-04	3,96E-04	2,92E-04	3,09E-04	2,92E-04	2,87E-04
580			2,81E-04	2,94E-04	2,67E-04	2,68E-04
610			2,78E-04	2,94E-04	2,42E-04	2,85E-04
640					1,82E-04	1,80E-04
670					1,71E-04	1,87E-04
700					2,42E-04	2,86E-04
730					2,33E-04	2,38E-04
Promedio	5,41E-04	5,03E-04	4,08E-04	4,38E-04	3,50E-04	3,68E-04

Tabla 27. Flux medido para pruebas operacionales para el AMD-2 a 100%, 120% y 150% NaHS

Tiempo [s]	AMD- 2 Flux promedio [m ³ /m ² *s]					
	100% NaHS	100% NaHS Duplicado	120% NaHS	120% NaHS Duplicado	150% NaHS	150% NaHS Duplicado
40	5,01E-04	4,23E-04	4,76E-04	5,00E-04	2,30E-04	2,05E-04
70	4,51E-04	4,63E-04	4,37E-04	3,64E-04	2,03E-04	1,51E-04
100	4,25E-04	3,16E-04	4,11E-04	3,76E-04	1,85E-04	1,39E-04
130	3,83E-04	3,24E-04	3,53E-04	3,32E-04	1,73E-04	1,66E-04
160	3,65E-04	3,27E-04	3,33E-04	3,12E-04	1,58E-04	1,33E-04
190	3,45E-04	2,95E-04	3,21E-04	2,98E-04	1,69E-04	1,47E-04
220	3,21E-04	2,90E-04	3,29E-04	2,62E-04	1,31E-04	1,53E-04
250	3,32E-04	2,67E-04	2,91E-04	2,69E-04	1,31E-04	1,21E-04
280	3,26E-04	2,69E-04	2,68E-04	2,67E-04	1,39E-04	1,33E-04
310	2,99E-04	2,51E-04	2,53E-04	2,68E-04	1,56E-04	1,36E-04
340	2,89E-04	2,49E-04	2,40E-04	2,39E-04	1,82E-04	1,32E-04
370	2,93E-04	2,47E-04	2,37E-04	2,45E-04	1,25E-04	1,31E-04
400	2,95E-04	2,39E-04	2,37E-04	2,69E-04	1,28E-04	1,18E-04
430	2,84E-04	2,48E-04	2,18E-04	2,53E-04	1,47E-04	1,17E-04
460	2,81E-04	2,51E-04	2,38E-04	2,40E-04	1,33E-04	1,28E-04
490	2,71E-04	2,39E-04	2,33E-04	2,29E-04	1,43E-04	1,19E-04
520	2,75E-04	2,41E-04	2,21E-04	2,31E-04	1,41E-04	1,17E-04
550	2,59E-04	2,24E-04	2,32E-04	2,22E-04	9,20E-05	1,06E-04
580	2,47E-04	2,03E-04	2,01E-04	2,05E-04	1,31E-04	1,23E-04
610	2,33E-04	2,13E-04	2,17E-04	1,92E-04	1,40E-04	1,16E-04
640	1,59E-04	2,08E-04	1,38E-04	1,34E-04	1,25E-04	1,07E-04
670	1,51E-04	1,64E-04	1,32E-04	1,40E-04	1,33E-04	9,80E-05
700	2,26E-04	2,30E-04	1,99E-04	2,03E-04	1,11E-04	1,29E-04
730	2,29E-04	1,97E-04	1,95E-04	1,95E-04	1,00E-04	9,67E-05

760	2,19E-04	2,05E-04	1,73E-04	1,89E-04	1,17E-04	1,13E-04
790	2,15E-04	2,19E-04	1,69E-04	2,04E-04	9,47E-05	9,67E-05
820	2,09E-04	1,91E-04	1,80E-04	2,05E-04	1,04E-04	1,09E-04
850	2,05E-04	1,81E-04	1,71E-04	1,90E-04	9,53E-05	8,80E-05
880	1,93E-04	1,83E-04	1,72E-04	1,78E-04	1,16E-04	1,13E-04
910	1,85E-04	1,70E-04	1,71E-04	1,89E-04	1,22E-04	8,80E-05
940	1,84E-04	1,71E-04	1,71E-04	1,77E-04	1,03E-04	1,00E-04
970			1,70E-04	1,75E-04	1,20E-04	9,47E-05
1000			1,67E-04	1,80E-04	1,27E-04	9,87E-05
1030			1,67E-04	1,64E-04	1,04E-04	1,07E-04
1060			1,61E-04	1,94E-04	9,80E-05	8,47E-05
1090					1,11E-04	8,47E-05
1120					9,87E-05	9,47E-05
1150					1,10E-04	9,33E-05
1180					1,07E-04	9,00E-05
1210					9,67E-05	1,02E-04
1240					1,09E-04	8,87E-05
1270					9,73E-05	9,73E-05
1300					1,09E-04	9,60E-05
1330					1,07E-04	9,53E-05
1360					1,05E-04	1,11E-04
1390					8,80E-05	7,73E-05
1420					1,17E-04	9,20E-05
1450					1,07E-04	7,60E-05
1480					1,03E-04	9,07E-05
1510					1,04E-04	9,60E-05
Promedio	2,79E-04	2,48E-04	2,37E-04	2,37E-04	1,26E-04	1,12E-04

Tabla 28. Flux medido para pruebas operacionales para el AMD-3 a 100%, 120% y 150% NaHS

Tiempo [s]	AMD-3 Flux promedio [m ³ /m ² *s]					
	100% NaHS	100% NaHS Duplicado	120% NaHS	120% NaHS Duplicado	150% NaHS	150% NaHS Duplicado
40	3,93E-04	3,73E-04	3,43E-04	4,19E-04	2,30E-04	1,64E-04
70	3,65E-04	2,97E-04	3,54E-04	3,33E-04	2,03E-04	1,61E-04
100	2,95E-04	2,52E-04	2,85E-04	2,87E-04	1,85E-04	1,51E-04
130	2,66E-04	2,43E-04	2,70E-04	2,99E-04	1,73E-04	1,61E-04
160	2,39E-04	2,31E-04	2,36E-04	2,15E-04	1,64E-04	1,58E-04
190	2,47E-04	2,17E-04	2,84E-04	2,37E-04	1,87E-04	1,55E-04
220	2,22E-04	2,03E-04	2,29E-04	2,25E-04	1,23E-04	1,58E-04
250	2,01E-04	2,23E-04	1,89E-04	2,30E-04	1,32E-04	1,49E-04
280	2,16E-04	1,68E-04	2,55E-04	1,93E-04	1,43E-04	1,56E-04

310	2,03E-04	1,94E-04	1,87E-04	2,14E-04	1,36E-04	1,41E-04
340	2,00E-04	1,60E-04	1,89E-04	1,78E-04	1,44E-04	1,48E-04
370	1,90E-04	1,71E-04	1,99E-04	1,91E-04	9,13E-05	1,43E-04
400	2,07E-04	1,73E-04	1,62E-04	1,77E-04	1,25E-04	1,39E-04
430	1,87E-04	1,61E-04	1,46E-04	1,54E-04	1,28E-04	1,38E-04
460	1,63E-04	1,46E-04	2,05E-04	1,63E-04	1,47E-04	1,36E-04
490	1,92E-04	1,57E-04	1,67E-04	2,37E-04	1,33E-04	1,25E-04
520	1,68E-04	1,53E-04	1,39E-04	1,37E-04	1,43E-04	1,29E-04
550	1,64E-04	1,53E-04	1,93E-04	1,29E-04	1,31E-04	1,26E-04
580	1,85E-04	1,56E-04	1,45E-04	1,87E-04	1,40E-04	1,26E-04
610	1,57E-04	1,18E-04	1,26E-04	1,30E-04	1,25E-04	1,23E-04
640	1,12E-04	9,13E-05	7,32E-05	1,04E-04	1,33E-04	1,25E-04
670	1,11E-04	9,01E-05	1,12E-04	8,41E-05	1,11E-04	1,25E-04
700	1,69E-04	1,35E-04	1,71E-04	1,27E-04	1,00E-04	1,21E-04
730	1,37E-04	1,38E-04	1,47E-04	1,51E-04	1,17E-04	1,23E-04
760	1,55E-04	1,13E-04	1,24E-04	1,25E-04	9,47E-05	1,25E-04
790	1,54E-04	1,28E-04	1,80E-04	1,15E-04	1,04E-04	1,26E-04
820	1,33E-04	1,28E-04	1,13E-04	1,43E-04	9,53E-05	1,26E-04
850	1,55E-04	1,13E-04	1,43E-04	1,52E-04	1,16E-04	1,23E-04
880	1,29E-04	1,03E-04	1,67E-04	9,87E-05	1,22E-04	1,19E-04
910	1,17E-04	1,20E-04	9,27E-05	1,42E-04	1,03E-04	1,23E-04
940	1,40E-04	1,19E-04	1,65E-04	1,08E-04	1,20E-04	1,21E-04
970	1,13E-04	1,09E-04	1,05E-04	1,23E-04	1,27E-04	1,20E-04
1000	1,19E-04	1,06E-04	1,69E-04	1,33E-04	1,04E-04	1,17E-04
1030	1,28E-04	1,15E-04	1,07E-04	8,80E-05	9,80E-05	1,15E-04
1060	1,21E-04	1,04E-04	1,33E-04	1,27E-04	1,11E-04	1,21E-04
1090	1,05E-04	1,02E-04	1,33E-04	1,19E-04	9,87E-05	1,17E-04
1120	1,35E-04	1,16E-04	8,73E-05	9,47E-05	1,10E-04	1,11E-04
1150	1,06E-04	1,01E-04	1,59E-04	9,60E-05	1,07E-04	9,87E-05
1180	1,28E-04	1,04E-04	8,73E-05	1,25E-04	9,67E-05	1,02E-04
1210	1,18E-04	1,20E-04	1,38E-04	1,13E-04	1,09E-04	1,05E-04
1240	1,09E-04	9,13E-05	1,20E-04	9,20E-05	9,73E-05	1,03E-04
1270	1,31E-04	1,10E-04	1,09E-04	1,01E-04	1,09E-04	1,09E-04
1300	9,67E-05	1,04E-04	1,27E-04	8,80E-05	1,07E-04	1,05E-04
1330	1,30E-04	1,01E-04	9,47E-05	1,18E-04	1,05E-04	1,05E-04
1360	1,11E-04	8,47E-05	1,03E-04	1,01E-04	8,80E-05	1,10E-04
1390	1,03E-04	1,00E-04	1,00E-04	6,27E-05	1,17E-04	1,04E-04
1420	9,33E-05	1,01E-04	1,25E-04	1,15E-04	1,07E-04	1,05E-04
1450	1,20E-04	8,80E-05	7,20E-05	9,13E-05	1,03E-04	1,06E-04
1480	8,40E-05	9,93E-05	1,42E-04	8,80E-05	1,04E-04	1,07E-04
1510	1,21E-04	8,67E-05	6,47E-05	1,09E-04	1,10E-04	1,04E-04
1540	8,53E-05	9,00E-05	1,29E-04	1,28E-04	9,80E-05	1,04E-04
1570	1,10E-04	1,02E-04	7,20E-05	5,80E-05	1,09E-04	1,03E-04
1600	9,73E-05	8,07E-05	1,23E-04	1,09E-04	1,13E-04	1,07E-04

1630	9,33E-05	9,93E-05	7,93E-05	1,35E-04	1,07E-04	1,04E-04
1660	1,08E-04	8,47E-05	1,19E-04	6,47E-05	9,73E-05	1,10E-04
1690	7,73E-05	9,13E-05	6,80E-05	9,53E-05	9,73E-05	9,53E-05
1720	1,16E-04	8,07E-05	1,25E-04	7,47E-05	8,93E-05	8,93E-05
1750	8,80E-05	9,07E-05	6,47E-05	1,40E-04	9,67E-05	8,53E-05
1780	3,07E-05	9,33E-05	1,22E-04	5,93E-05	1,01E-04	1,07E-04
1810	8,33E-05	8,67E-05	7,40E-05	6,53E-05	8,80E-05	8,93E-05
1840	7,33E-05	8,07E-05	1,14E-04	1,19E-04	1,12E-04	9,67E-05
1870	9,07E-05	9,07E-05	7,40E-05	7,80E-05	1,06E-04	8,87E-05
1900			1,10E-04	1,13E-04	8,93E-05	9,27E-05
1930					8,53E-05	9,07E-05
1960					1,07E-04	9,47E-05
1990					8,93E-05	8,87E-05
2020					9,67E-05	7,73E-05
2050					8,87E-05	9,13E-05
2080					9,27E-05	8,27E-05
Promedio	1,48E-04	1,33E-04	1,47E-04	1,41E-04	1,17E-04	1,17E-04

Tabla 29. Pruebas operacionales para AMD-1 a 100%, 120% y 150% NaHS

AMD-1	Cu inicial ppm	50				
	100% NaHS	100% NaHS Duplicado	120% NaHS	120% NaHS Duplicado	150% NaHS	150% NaHS Duplicado
Membrana	7	7	7	10	7	10
Temperatura	12,5	12,8	12,4	12,3	12,4	12,4
Tiempo [min]	8	9	11	10	11	11
pH	3,14	3,3	3,4	3,19	3,12	3,34
pH+NaHS	2,8	2,87	3,23	2,96	3,04	3,29
pH permeado	2,49	3,11	2,74	2,63	3	3,03
pH retenido	2,49	3,12	2,78	2,66	3,07	3,24
Eh	378	403	419,1	356,5	344,7	412
Eh (+NaHS + 10 min)	94,2	118,4	-64,6	-155,1	-223,8	-133,9
ORP permeado	325,1	358,5	169,1	167,3	-39,8	39,3
ORP retenido	317,6	316,3	211,9	234,3	-60,2	-91,5
NTU inicio	152	152	152	152	152	152
NTU permeado	0,3	0,39	0,85	0,25	2,7	1,75
% sólido Retenido	0,371	0,32	0,355	0,341	0,32	0,348
g/L retenido	3,7	3,5	3,4	3,4	3,2	3,1
% humedad retenido	99,629	99,68	99,645	99,659	99,68	99,652
Cu [mg/L] (+NaHS + 10 min)	1,42	0,74	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
%Cu precipitado (+NaHS + 10 min)	99,9%	99,9%	100%	100%	100%	100%

Cu [mg/L] (permeado)	1,42	0,76	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
% Cu Recuperado (permeado)	97,16%	98,49%	100%	100%	100%	100%
FLUX	5,41E-04	5,03E-04	4,08E-04	4,30E-04	3,50E-04	3,68E-04
Tamaño de partícula	26,4	17,3	31,4	31,6	27,3	31,3
Ley Cu	53%	-	51%	-	51%	-
	Tamaño de partícula	Promedio	D. Estándar	Mín.	Max	
	AMD-1, 2 y 3	52,1	22,0	30,1	74,1	

Tabla 30. Pruebas operacionales para AMD-2 a 100%, 120% y 150% NaHS

AMD-2	Cu inicial ppm		1250			
	100% NaHS	100% NaHS Duplicado	120% NaHS	120% NaHS Duplicado	150% NaHS	150% NaHS Duplicado
Membrana	10	10	7	7	10	10
Temperatura	12,5	12,4	12,6	12,4	12,5	12,4
Tiempo [min]	15	18	19	17	38	34
pH	2,14	1,79	0,99	2,14	1,61	1,32
pH (+NaHS + 10 min)	1,96	1,51	0,66	1,67	1,45	0,88
pH permeado	1,7	0,93	1,42	1,67	1,05	0,89
pH retenido	1,7	0,94	1,42	1,65	1,06	0,9
ORP	376	447	405,6	376	525	475
ORP (+NaHS + 10 min)	188	216,7	148,7	218,4	-47	-27,2
ORP permeado	287,7	305,3	288,4	338,3	-20	-33
ORP retenido	251,6	277,3	233,4	236,9	-67,5	-68,4
NTU inicio	402	402	402	402	402	402
NTU permeado	0,45	0,45	1	0,25	12	8,6
% sólido Concentrado	2,101	1,967	2,352	2,071	1,989	2,071
g/L retenido	21,1	20,9	20,6	20,9	20,0	21,2
humedad retenido	97,899	98,033	97,648	97,929	98,011	97,929
Cu [mg/L] (+NaHS + 10 min)	263,31	274,46	39,15	77,09	0,20	0,20
%Cu precipitado (+NaHS + 10 min)	78,9%	78,0%	96,9%	93,8%	100%	100%
Cu [mg/L] (perm)	10,10	10,58	38,33	4,90	0,98	0,20
% Cu Recuperado (permeado)	99,19%	99,15%	96,93%	99,61%	99,92%	99,98%
FLUX	2,79E-04	2,48E-04	2,37E-04	2,37E-04	1,26E-04	1,12E-04
Tamaño de partícula	54,1	28,1	86,9	72,6	59,5	64,7
Ley Cu	36%	36%	39%	39%	32%	38%

Tabla 31. Pruebas operacionales para AMD-3 a 100%, 120% y 150% NaHS

AMD-3	Cu inicial ppm	2500				
	100% NaHS	100% NaHS Duplicado	120% NaHS	120% NaHS Duplicado	150% NaHS	150% NaHS Duplicado
Membrana	7	10	10	7	10	7
Temperatura	12,3	12,4	12,4	12,5	12,5	12,4
Tiempo [min]	30	33	31	31	40	40
pH	2,51	1,97	0,91	2,03	1,91	3,06
pH (+NaHS + 10 min)	1,79	1,45	0,69	1,17	1,4	1,31
pH permeado	1,46	1,18	1,23	1,9	1,47	1,38
pH retenido	1,34	1,2	1,05	1,27	1,08	1,14
ORP	427	476,1	428,1	498,2	435	436
ORP (+NaHS + 10 min)	264	278,7	154,5	221,8	-105	-106
ORP permeado	315,4	297,1	135	300,5	-24	-50,9
ORP retenido	272,8	251	245,7	234,3	-75	-73
NTU inicio	1350,5	1350,5	1350,5	1350,5	1350,5	1350,5
NTU permeado	1,4	0,7	0,67	1,3	18,1	16
% sólido Concentrado	3,702	3,919	4,391	3,96	4,662	5,268
g/L retenido	38,1	38,4	45,2	39,8	48,2	53,6
humedad retenido %	96,298	96,08	95,609	96,04	95,338	94,732
Cu [mg/L] (+NaHS + 10 min)	559,03	499,94	95,05	87,81	0,21	0,21
%Cu precipitado (+NaHS + 10 min)	77,6%	80,0%	96,2%	96,5%	100%	100%
Cu [mg/L] (permeado)	554,75	541,56	79,82	123,47	0,21	0,21
% Cu Recuperado (permeado)	77,81%	78,34%	96,81%	95,06%	99,99%	99,99%
FLUX	1,48E-04	1,33E-04	1,47E-04	1,41E-04	1,17E-04	1,17E-04
Tamaño de partícula	70,9	72,2	66,8	57,3	84,3	54,8
Ley Cu	38%	39%	44%	42%	42%	42%

Tabla 32. Concentraciones iniciales en [ppm] y en M para el Cu^{+2} , FeT y Mn^{+2} para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3

AMD-1	Cu^{+2}	FeT	Mn^{+2}
inicial [mg/L]	50	21	175
M inicial	7,87E-04	3,76E-04	3,19E-03
AMD-2	Cu^{+2}	FeT	Mn^{+2}
inicial [mg/L]	1250	365	175
M inicial	1,97E-02	6,54E-03	3,19E-03
AMD-3	Cu^{+2}	FeT	Mn^{+2}
inicial [mg/L]	2500	750	350
M inicial	3,93E-02	1,34E-02	6,37E-03

Tabla 33. Razones molares y factor Mg entre Mg y AL

Razón inicial Mg/Al	[mg] Al precipitaron	[mg] de Mg teóricos en solución	Factor Mg
20	5,4	108,5	0,27
20	5,4	108,2	0,27
20	6,3	125,9	0,31
0,5	263,9	140,8	0,35
0,5	261,9	139,7	0,35
0,5	316,4	168,7	0,42
0,5	273,9	146,1	0,37
0,5	346,3	184,7	0,46
0,5	230,8	123,1	0,31
0,5	396,8	211,6	0,26
0,5	413,1	220,3	0,28
0,5	340,7	181,7	0,23
0,5	358,3	191,1	0,24
0,5	381,3	203,4	0,25
0,5	413,9	220,7	0,28

Tabla 34. Concentraciones iniciales en [ppm] del Al^{+3} , Mg^{+2} , FeT y Mg^{+2}

Concentraciones iniciales [ppm]	Al	Mg	Fe	Mn
AMD-1	20	400	21	175
AMD-2	750	400	365	175
AMD-3	1500	800	750	350

Tabla 35. Valores de leyes según análisis XRF y ley teórica de S

	Leyes	%Fe	%Cu	%S	%S teórico	$\Delta(\%S - \%S \text{ teórico})$
AMD-1	100%	8,42	52,61	20,12	31,3	-11,2
	120%	12,02	51,49	18,56	32,8	-14,3
	150%	6,88	50,81	21,07	29,6	-8,5
AMD-2	100%	7,90	36,21	27,26	22,8	4,5
	100% Duplicado	7,55	36,40	27,18	22,7	4,5
	120%	5,36	39,48	21,00	23,0	-2,0
	120% Duplicado	6,51	39,44	22,07	23,6	-1,5
	150%	8,22	32,27	26,21	21,0	5,2
	150% Duplicado	8,18	37,52	27,41	23,6	3,8
	150% Duplicado	8,18	37,52	27,41	23,6	3,8
AMD-3	100%	6,98	37,53	27,84	22,9	4,9

	100% Duplicado	6,38	38,61	25,43	23,1	2,3
	120%	3,98	44,17	24,40	24,5	-0,1
	120% Duplicado	5,34	42,15	24,51	24,3	0,2
	150%	5,29	42,40	23,70	24,4	-0,7
	150% Duplicado	5,55	41,67	23,86	24,2	-0,3

Tabla 36. Resultados de leyes de elementos precipitados a distintas dosificaciones de NaHS para el AMD-1, AMD-2 y AMD-3

		Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Nb	Mo	Pd	Bi	Th	U	(OH)3
AMD-1	100%	<LOD	5,71	0,30	0,59	20,12	0,13	0,11	<LOD	0,84	8,42	52,61	0,19	0,01	0,01	0,02	0,16	<LOD	0,01	10,78
	120%	<LOD	5,57	0,27	0,56	18,56	<LOD	0,08	<LOD	0,56	12,02	51,49	0,18	0,01	0,01	0,02	0,14	<LOD	0,01	10,52
	150%	<LOD	6,39	0,30	0,56	21,07	<LOD	0,17	0,02	1,34	6,88	50,81	0,19	0,01	0,01	0,01	0,16	<LOD	0,00	12,08
AMD-2	100%	<LOD	7,64	0,29	0,38	27,26	0,52	3,85	<LOD	1,46	7,90	36,21	0,17	0,01	0,01	<LOD	<LOD	0,01	<LOD	14,44
	100% Duplicado	<LOD	7,63	0,27	0,68	27,18	0,06	4,20	<LOD	1,43	7,55	36,40	0,16	0,01	0,01	0,01	<LOD	0,01	<LOD	14,41
	120%	<LOD	9,99	0,26	0,62	21,00	0,81	2,36	<LOD	0,93	5,36	39,48	0,17	0,01	0,01	0,01	0,10	<LOD	0,00	18,88
	120% Duplicado	4,19	8,63	0,19	0,56	22,07	0,83	2,99	<LOD	1,24	6,51	39,44	0,13	0,01	0,01	0,01	<LOD	0,01	<LOD	16,31
	150%	<LOD	8,94	0,26	0,62	26,21	0,75	4,07	<LOD	1,59	8,22	32,27	0,14	0,01	0,01	0,01	<LOD	0,01	<LOD	16,89
	150% Duplicado	<LOD	6,93	0,26	0,63	27,41	<LOD	4,21	<LOD	1,53	8,18	37,52	0,19	0,01	0,01	0,01	<LOD	0,01	<LOD	13,08
AMD-3	100%	<LOD	5,96	0,26	0,62	27,84	<LOD	8,16	<LOD	1,33	6,98	37,53	0,17	0,01	0,01	0,01	<LOD	0,01	<LOD	11,25
	100% Duplicado	<LOD	6,38	0,29	0,45	25,43	<LOD	9,05	<LOD	1,17	6,38	38,61	0,17	0,01	0,01	<LOD	<LOD	0,01	<LOD	12,05
	120%	<LOD	6,02	0,19	0,41	24,40	<LOD	8,66	<LOD	0,71	3,98	44,17	0,19	0,01	0,01	0,01	<LOD	0,01	<LOD	11,37
	120% Duplicado	<LOD	6,04	0,19	0,34	24,51	<LOD	8,92	<LOD	1,00	5,34	42,15	0,19	0,01	0,01	0,01	<LOD	0,01	<LOD	11,41
	150%	<LOD	6,47	<LOD	0,44	23,70	<LOD	8,36	<LOD	0,92	5,29	42,40	0,18	0,01	0,01	0,01	<LOD	0,01	<LOD	12,21
	150% Duplicado	<LOD	6,90	0,20	0,42	23,86	<LOD	7,38	<LOD	0,88	5,55	41,67	0,16	0,01	0,01	0,01	<LOD	0,01	0,01	13,03

