

# **“Propuesta de Gestión de los Efluentes Líquidos Resultantes del Proceso de Minera Andacollo Gold S.A.”**

**Tesis para optar por el Título de Licenciada en Saneamiento y Protección Ambiental**

*María Laura Bossio*



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL COMAHUE**  
**FACULTAD DE CIENCIAS DEL AMBIENTE Y LA SALUD**



## **Tesis de grado**

# **"Propuesta de gestión de los efluentes líquidos resultantes del Proceso de Minera Andacollo Gold S.A."**

Alumna: María Laura Bossio  
Legajo: 123389

Directora: Dra. Graciela Mabel Silva

Plan de Tesis Aprobado en Agosto del 2015  
Tesis Finalizada el 30 de Octubre del 2015

## Agradecimientos:

En primer lugar quiero agradecer a una persona fantástica con la que tuve la suerte de poder transitar esta etapa de la carrera, Graciela, mi directora de tesis, por su generosidad y dedicación para que esto saliera como soñamos.

A mis compañeros de carrera, en especial a mi grupo de estudio, con quienes logramos formar un hermoso equipo de trabajo: Julián, Mariela, Marión, Silvina y Seba.

A mi familia por su apoyo, especialmente a mis hijos, Franco y Ana, que son los motores principales de mi vida y me motivan para nunca bajar los brazos y buscar siempre ser una mejor persona para ellos.

Por último, agradezco tener aún hoy, una casa de altos estudios como la Universidad Nacional del Comahue que tiene abiertas las puertas para todos los que aún nos permitimos soñar con llegar a obtener un Título Universitario.

## Resumen

La minería en nuestro país, ha sido cuestionada por los métodos de extracción que se utilizan y el impacto que estos producen.

El presente trabajo de tesis trata sobre los efluentes líquidos conocidos como relaves, resultantes del proceso de la minera ubicada en Andacollo, provincia de Neuquén. Los mismos están dispuestos en el dique de colas en inmediaciones del cañadón del Arroyo Torreón que desemboca en el Río Neuquén, este se ubica en el cerro Huaraco, aguas arriba del paraje homónimo.

Una falla estructural del dique puede llevar a desmoronamiento y fuga de los metales contenidos en él por Drenaje Ácido de Mina, con riesgo de contaminar el suelo, agua superficial y subterránea.

Por lo expuesto se seleccionaron tres metales pesados: Cromo, Mercurio y Plomo; considerados entre otros, por la "Ley 24051 de Residuos Peligrosos" como nocivos para los seres vivos. Estos metales se encuentran presentes en dichos relaves para los que se propone un plan de Gestión de efluentes y así minimizar el impacto que éstos producen.

Para esto se ensayó con éxito la eficiencia de una arcilla local en la retención de los metales seleccionados y se proponen alternativas de recuperación selectiva de dichos metales contenidos en el efluente, separándolos del sólido que está compuesto mayormente por cuarzo y convirtiendo tanto a los metales como al sólido en materia prima para otras industrias.

**Palabras Claves:** Minera Andacollo Gold S.A., Minería en la Provincia de Neuquén, Dique de colas, Relaves, Drenaje Ácido de Mina, Bentonita Regional (CATAE), Metales Pesados, Recuperación Selectiva de Metales, Electrodeposición.

## Índice

|   |    |
|---|----|
| Índice.....   | 1  |
| Índice de Figuras .....   | 2  |
| Índice de Tablas .....  | 3  |
| 1. INTRODUCCIÓN:.....   | 4  |
| 2. OBJETIVOS .....  | 5  |
| 2.1 Objetivo General.....   | 5  |
| 2.2 Objetivos Específicos .....   | 5  |
| 3. MARCO TEÓRICO .....  | 6  |
| 3.1 Reseña Histórica de los Relaves .....   | 6  |
| 3.2 Metales a Analizar y Efectos en la Salud Humana.....                                      | 10 |
| 3.2.1 Cromo (Cr) .....  | 10 |
| 3.2.2 Mercurio (Hg).....  | 12 |
| 3.2.3 Plomo (Pb) .....  | 12 |
| 3.3 Métodos de Retención de Metales Presentes en Efluentes .....                              | 14 |
| 3.3.1 Minerales de arcilla como parte del suelo .....   | 14 |
| 3.4 Estructura Cristalina de los Filosilicatos.....   | 15 |
| 3.4.1 Características de la Montmorillonita (CATAE) .....                                     | 17 |
| 4. DESCRIPCIÓN DE LA SITUACIÓN PROBLEMA:.....   | 19 |
| 4.1 Reseña Histórica y Características Mineralógicas del Área de Interés.....                 | 19 |
| 5. UBICACIÓN GEOGRÁFICA Y DESCRIPCIÓN AMBIENTAL DEL ÁREA .....                                | 21 |
| 5.1 Geología del Área del Dique de Colas .....  | 24 |
| 5.2 Clima .....   | 26 |
| 5.3 Descripción de la Cuenca Hidrográfica del Río Neuquén.....                                | 27 |
| 6. DIAGRAMA DE FLUJO DE MINERALES DE MAGSA.....   | 28 |
| 6.1 Riesgo Latente del Dique de Colas.....  | 33 |
| 7. MATERIALES Y MÉTODOS.....  | 37 |
| 7.1 Materiales .....  | 37 |
| 7.2 Métodos:.....   | 41 |
| 7.2.1 Separación de la fracción esmectítica o Montmorillonita (MMT) a partir de la CATAE..... | 41 |
| 7.3 Sorción de Metales Pesados .....  | 42 |
| 7.3.1 Condiciones de sorción para el ión Cr .....   | 43 |
| 7.3.2 Condiciones de sorción para el ión Hg.....  | 43 |
| 7.3.3 Condiciones de sorción para el Pb .....   | 45 |
| 7.3.4 Modelos de adsorción .....  | 45 |
| 7.4 Desorción de Metales Pesados .....  | 47 |
| 7.5 Ensayos al Relave .....   | 47 |
| 7.5.1 Resumen de las técnicas de desorción de metales en relave:.....                         | 48 |
| 7.5.2 Difracción de Rx .....  | 48 |
| 8. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....  | 49 |
| 8.1 Sorción de Metales .....  | 49 |
| 8.1.1 Sorción de Cr.....  | 49 |
| 8.1.2 Sorción de Hg.....  | 51 |
| 8.1.3 Sorción de Pb.....  | 54 |
| 8.2 Modelos de adsorción.....   | 58 |
| 8.3 Desorción de Metales .....  | 63 |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 8.3.1 | Desorción de los iones metálicos.....                    | 63 |
| 8.4   | Tratamiento de Relave .....                              | 64 |
| 8.4.1 | Resultados de análisis realizados al relave .....        | 64 |
| 8.4.2 | Productos adicionados para el proceso de flotación ..... | 68 |
| 8.4.3 | Remoción de metales en suspensión .....                  | 69 |
| 9.    | CONCLUSIONES .....                                       | 73 |
| 9.1   | Propuesta de Gestión de Efluentes .....                  | 73 |
| 10.   | BIBLIOGRAFIA .....                                       | 76 |

## Índice de Figuras

|            |   |    |
|------------|---|----|
| Figura 1:  | Estructura de Montmorillonita, (Tzu et al., 2013).....  | 16 |
| Figura 2:  | Imagen extraída de Google Earth 20-10-2011 (Trabajada por Bossio, María Laura).....                                       | 23 |
| Figura 3:  | Vista del dique de colas (imagen satelital) .....   | 24 |
| Figura 4:  | Diagrama de Flujo Mineral Extraído .....  | 28 |
| Figura 5:  | Imágenes del tranque de relaves .....   | 35 |
| Figura 6:  | Estratigrafía del área de extracción. Fuente: Segemar .....   | 38 |
| Figura 7:  | Mapa ubicación Formación Allen - Bossio María Laura – Carta geológica Segemar .....                                       | 39 |
| Figura 8:  | Imágenes obtenidas durante el muestreo al tranque de relaves .....  | 40 |
| Figura 9:  | Imágenes de ensayos de purificación de Montmorillonita .....  | 41 |
| Figura 10: | Obtención de MMT purificada luego de centrifugado. ....   | 42 |
| Figura 11: | Sorción de Cr sobre CATAE a pH 3,5.....   | 50 |
| Figura 12: | Efectividad en sorción de Cr a pH 3,5 sobre MMT .....   | 50 |
| Figura 13: | Sorción de Hg sobre CATAE a pH 3,5. ....  | 51 |
| Figura 14: | Efectividad en sorción de Hg sobre CATAE a pH 3,5.....  | 52 |
| Figura 15: | Sorción de Hg sobre MMT, incorporando el adsorbente en suspensión o seco al momento de iniciar la reacción, a pH 3,5..... | 53 |
| Figura 16: | Efectividad en sorción Hg en MMT a pH 3,5 .....   | 54 |
| Figura 17: | Sorción de Pb sobre CATAE a pH 3,5 para una solución de concentración inicial de 50 mg/L.....                             | 55 |
| Figura 18: | Sorción de Pb sobre MMT pH 3,5. ....  | 56 |
| Figura 19: | Efectividad del proceso de sorción de Pb sobre MMT a pH 3,5. ....   | 57 |
| Figura 20: | Isoterma de Langmuir para Cr, Hg y Pb.....  | 59 |
| Figura 21: | Isoterma de Dubinin-Radushkevich para Cr, Hg y Pb. ....   | 60 |
| Figura 22: | Isoterma de Temkin para Cr, Hg y Pb. ....   | 61 |
| Figura 23: | Efectividad de desorción con HNO <sub>3</sub> y HCl en etapas sucesivas (M) o una (S).....                                | 63 |
| Figura 24: | Resultados de la difracción de Rx.....  | 66 |
| Figura 25: | Espectros de DRX del material de relave resultante de la cuarta etapa de lavado, según Dold 2003. ....                    | 67 |
| Figura 26: | Relave enjuagado con HNO <sub>3</sub> .....   | 68 |
| Figura 27: | Esquema de celdas y electrodos para recuperación de Cu, Pb, Cd y Zn (Doulakas et al., 1999).....                          | 71 |
| Figura 28: | Diagrama de flujos de proceso para gestión de efluentes de MAGSA .....  | 75 |

## Índice de Tablas

|  |    |
|--|----|
| Tabla 1: Mineralogía de las arcillas y contenido de $\text{CaCO}_3$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Silva, 2013).....     | 17 |
| Tabla 2: Propiedades fisicoquímicas la Montmorillonita CATAE (Silva, 2013).....                                      | 18 |
| Tabla 3: Coordenadas correspondientes al dique de colas de MAGSA (Filippi, 2008)                                     | 24 |
| Tabla 4: Parámetros analizados en aguas claras del dique de colas, Bossio María Laura, datos obtenidos de MAGSA..... | 32 |
| Tabla 5: Relave generado entre 2012 y principio de 2013 – Datos facilitados por MAGSA.....                           | 33 |
| Tabla 6: Resultados muestreo del relave realizado por MAGSA.....   | 36 |
| Tabla 7: Resultado obtenido en ensayo de sorción de Cr .....   | 49 |
| Tabla 8: Tabla comparativa de factores de regresión para un ajuste lineal y cuadrático .....                         | 52 |
| Tabla 9: Representación de factor de regresión lineal para 150 y 300 mg/L .....                                      | 56 |
| Tabla 10: Parámetros de Isotermas para Cr, Hg y Pb.....  | 58 |
| Tabla 11: Determinaciones in situ en tranque de relave.....  | 65 |

## 1. INTRODUCCIÓN:

En los últimos tiempos mucho se ha hablado de la minería en la provincia de Neuquén, incluso se realizaron convocatorias públicas en diversas localidades y pedidos formales a las autoridades provinciales para impedir la instalación de plantas de extracción y purificación de minerales.

La minería como cualquier otra industria, ha evolucionado en las técnicas de extracción y procesos de tratamiento de sus materias primas. En particular la extracción de oro y plata en la provincia se realizaba, inicialmente, en forma artesanal por personas que se conocían como pirquineros y el proceso de extracción terminaba con una molienda manual y posterior separación con mercurio por amalgamación.

En la actualidad, si bien unos pocos continúan con este tipo de extracción, la industria ha implementado nuevos métodos que permiten la extracción de mayor volumen de mineral en menor escala de tiempo. Pese a que actualmente el empleo de Hg esta mucho más acotado (sigue siendo utilizado para extracción artesanal), con la extracción a mayor escala se genera otro tipo de focos de contaminación que deben ser monitoreados para minimizar el perjuicio a la sociedad y al ambiente.

Existen diferentes estrategias para separar oro y plata de los minerales que los contienen en forma de solución sólida. Entre las más usadas podemos mencionar: la decantación gravitacional, la lixiviación en una solución cianurada y la flotación. En cualquier caso, todo el desecho del proceso (gangas, menas o relaves) es derivado hacia el dique de cola o tranque de relaves para su disposición final.

El presente trabajo pretende formular estrategias de tratamiento del material dispuesto en los diques de cola de la Minera ubicada en la localidad de Andacollo, Provincia de Neuquén, aplicando arcillas regionales naturales y químicamente modificadas, con el objeto de minimizar el impacto que estas instalaciones generan.



## 2. OBJETIVOS

---

### 2.1 Objetivo General

- Proponer una alternativa para la gestión de los efluentes líquidos y residuos sólidos resultantes de la Minería Metalífera.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Definir las condiciones físico-químicas para aplicar bentonitas regionales en la purificación de los efluentes líquidos de Minera Andacollo Gold S.A.
- Evaluar la desorción de los metales retenidos y plantear estrategias de recuperación selectiva de dichos metales.
- Formular estrategias para minimizar los impactos generados por los residuos sólidos de la minera (dique de colas), tanto para reducir su volumen como la peligrosidad del mismo y minimizar el drenaje ácido de mina (AMD).

### 3. MARCO TEÓRICO

#### 3.1 Reseña Histórica de los Relaves

Toda planta minera cuyo proceso de concentración de minerales es por flotación, produce grandes volúmenes de residuos sólidos denominados relaves. Los mismos son suspensiones de materiales sólidos en un medio líquido, compuestos por los mismos minerales extraídos del subsuelo, una vez que se removi6 el mineral de ley (Guía Ambiental Para el Manejo de Relaves Mineros, n.d.).

Una sint6tica revisi6n de la evoluci6n del manejo de relaves a nivel mundial facilita la compresi6n de la tecnología actualmente empleada. Metales como el oro (Au) y la plata (Ag) han sido explotados por los Incas en tiempos precolombinos, la historia documenta la minería en el Perú desde la conquista por Pizarro en 1535. En ese entonces, tanto en el viejo como en el nuevo mundo, el oro era extraído por reducci6n directa (fundici6n) de minerales excepcionalmente ricos, pero principalmente por amalgamaci6n con mercurio (Hg). Desde el punto de vista ambiental, la cantidad de roca chancada y de desmonte fue pequeña, y se esforzaban para recuperar el Hg, el cual era tanpreciado como el Au (Guía Ambiental Para el Manejo de Relaves Mineros, n.d.).

Por aquellos aňos, la actividad minera ocasion6 contaminaci6n de los cuerpos de agua. En 1556, en lo que es posiblemente una de las primeras referencias al drenaje ácido de mina se lee: “El argumento mäs fuerte de los detractores de la minería es que los campos son devastados por las operaciones mineras [...] Ademäs, cuando los minerales son lavados, el agua que ha sido utilizada envenena las corrientes de agua y destruye los peces o los ahuyenta [...] Así como se ha dicho, es claro para todos que hay un gran detrimento de la minería que supera el valor de los metales producidos por la mina” (Guía Ambiental Para el Manejo de Relaves Mineros, n.d.).

Las prácticas de chancado fueron adoptadas para los minerales básicos (oro, plata) y esto cambi6 muy poco hasta mediados del siglo XIX, cuando la

introducción del vapor incrementó notablemente la capacidad de los molinos de caída libre (*stamp mill*) y por lo tanto la producción de residuos. Después de la separación de las partículas de mineral chancado, de acuerdo a diferencias en su gravedad específica, el material remanente o relave, era acumulado usualmente próximo a un curso cercano de agua, a fin de que fuera paulatinamente arrastrado por el cauce (Guía Ambiental Para el Manejo de Relaves Mineros, n.d.).

A finales de 1800 se incorporó la cianuración al proceso de extracción de Au y comenzó a introducirse la técnica de flotación. Este proceso generó cantidades aún mayores de relaves con contenido de arena muy fina y partículas minerales sumamente pequeñas (lamas). Sin embargo, las prácticas de disposición del residuo final permanecieron sin sufrir cambios, ocasionando el afloramiento de considerables extensiones de relaves próximas a arroyos y lagos (Guía Ambiental Para el Manejo de Relaves Mineros, n.d.).

Al mismo tiempo que los distritos mineros comenzaron a florecer, en muchas partes del mundo surgen los desarrollos agrícolas como actividad complementaria de los nuevos asentamientos sociales. Surgieron así los primeros conflictos sobre el uso del agua y su disponibilidad ya que los relaves acumulados empezaron a obstruir los canales de irrigación y a contaminar las tierras de cultivo en los valles inferiores (Guerra Vilaboy, 1997). Estos litigios, comunes en los distritos mineros de EEUU y Europa entre 1900 y 1930, determinaron el cese de la descarga descontrolada de relaves y dio paso a obligatoriedad de construcción de presas para almacenar relaves. Muchas de estas estructuras de contención originarias sirvieron tanto para la captura de relaves, como para almacenar agua para los procesos de flotación durante los períodos de sequía. Sin embargo, como fueron construidas sobre el cauce de los arroyos y con limitadas precauciones para soportar inundaciones, muy pocas presas sobrevivieron por largo tiempo (Guía Ambiental Para el Manejo de Relaves Mineros, n.d.).

Alrededor de 1940 la disponibilidad de equipo de movimiento de tierras de gran capacidad, especialmente en las minas de tajo abierto, hizo posible la construcción de presas de relaves de tierra, compactadas en una forma similar

a la construcción convencional de represas de agua y con el correspondiente grado de seguridad.

El desarrollo de esta tecnología inicial de presas de relaves procedió sobre una base puramente empírica, mayormente relacionada con las prácticas de construcción y equipo disponible en esa época y sin el beneficio del diseño de ingeniería en el sentido contemporáneo. En los años 1960 la ingeniería geotécnica y las disciplinas relacionadas adoptaron, refinaron y aplicaron ampliamente estas reglas empíricas de diseño. Las fallas sísmicas de un número significativo de presas de relaves en Chile (1965), recibieron mucha atención y demostraron ser un factor clave en las investigaciones iniciales sobre el fenómeno de la licuefacción sísmica, una particularidad de la conducta de las presas de relaves que continúa siendo de particular relevancia en nuestros días (Guía Ambiental Para el Manejo de Relaves Mineros, n.d.).

En lo pertinente a la contaminación de aguas superficiales y subterráneas, así como las medidas para reducirla, recién fueron consideradas seriamente en 1970; en relación con los relaves de las minas de uranio. Estos argumentos crecieron en importancia durante la década de los 80, conforme la atención social y de la comunidad científica, desvió su mirada de los aspectos pertinentes a la estabilidad física de los depósitos de relaves, hacia los compuestos químicos y al transporte de los contaminantes en el ambiente, así como su efecto sobre la biota y los seres humanos (Guía Ambiental Para el Manejo de Relaves Mineros, n.d.).

En operaciones de extracción de Au que descargan el agua de la planta en arroyos receptores, la legislación vigente regula la aplicación de tecnologías de tratamiento que descompone el grupo  $CN^-$  en las descargas de agua de la planta a cursos de agua superficial y subterráneos. Ha habido importantes avances en el desarrollo de materiales sintéticos de recubrimientos que procuran minimizar la posibilidad de infiltración de contaminantes al subsuelo, aunque la tecnología de recubrimientos para rellenos de desechos peligrosos aún no satisface la totalidad de las especificaciones técnicas que demandan los depósitos de relaves (Guía Ambiental Para el Manejo de Relaves Mineros, n.d.).

Un cambio, casi revolucionario, se produjo alrededor de 1990 con el reconocimiento de que los depósitos de relaves, aún aquellos físicamente estables, no pueden ser abandonados sin monitorear sus efectos a largo plazo sobre el ambiente y la salud. Uno de los principales efectos de relaves adyacentes a áreas urbanizadas puede ser la inhalación e ingestión directa de partículas de Pb y Hg transportadas por el viento.

Un problema más severo conocido genéricamente como “drenaje ácido de mina” (AMD según la sigla inglesa) es la liberación de metales acompañantes en solución ácida debido a la oxidación de los minerales sulfurados contenidos en los relaves, desmontes de laderas y las superficies rocosas expuestas a la mina (Blowes et al., 2003). Con características específicas para cada cuerpo mineralizado y difícil de generalizar, las investigaciones sobre métodos para mitigar el AMD en los depósitos de relaves son continuas, aunque hasta el momento no hay un método aplicable a todas las condiciones.

En este sentido, se ha reportado que tanto el agua subterránea como el suelo superficial en Johannesburgo, ciudad de Sudáfrica famosa por su producción de Au (Naicker et al., 2003), han sido contaminados con metales pesados debido a la acidificación producida en los vertederos de relaves mineros (Akcil & Soner, 2006).

Por otra parte, en el área de interés, Incignieri (2009) realizó análisis físico-químico de agua para evaluar la posible contaminación por AMD, aplicando una metodología modificada de extracción secuencial para determinar la movilidad de Cu, Fe y Zn en sedimentos del Río Neuquén, Arroyo Huaraco y al mineral proveniente de la planta de tratamiento de Minera Andacollo. Los resultados se mostraron muy por debajo a los reportados para ríos afectados por AMD, en cuanto a metales, se evidenció el alto contenido de los mismos aguas debajo de la descarga del arroyo Huaraco al Río Neuquén y alto contenido de Fe, lo que sugiere la presencia de pirita en el sedimento, posiblemente proveniente de la planta de tratamiento. También ha sido planteada la biooxidación como método alternativo de pretratamiento a los minerales para extracción de Au, a los que se utilizan normalmente, para minimizar el impacto ambiental, lográndose de esta manera el aumento del

rendimiento del grupo  $CN^-$ , comprobando así la ventaja de realizar el pretratamiento de biooxidación (Cordero, 2008).

Paralelamente, se dispone de bibliografía que documenta la capacidad de adsorción de una bentonita regional (CATAE) y dos arcillitas verdes para retener Ni, Pb y Cr, en el cual los resultados mostraron que la bentonita regional (CATAE), registra la mayor adsorción, aunque las tres pueden utilizarse como agentes de adsorción en membranas impermeabilizantes para sitios de disposición final (Campos, 2011) y su posible aplicación en estrategias de saneamiento ambiental, los ensayos se realizaron variando el pH, y se logro demostrar que el comportamiento adsortivo de las arcillas depende del pH, y que las tres arcillas estudiadas pueden servir como agentes de retención de Cd, Cu y Zn (Schaechtel, 2011).

### **3.2 Metales a Analizar y Efectos en la Salud Humana**

Según se indica en la ley 24051 de Residuos Peligrosos, sancionada en diciembre de 1991, anexo I, existen siete metales pesados (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn y Hg) identificados como peligrosos, porque aún en pequeñas dosis resultan ser nocivos para los seres vivos, que están dentro de la categoría de sustancias sometidas a control obligatorio. Para el presente trabajo de Tesis, se seleccionaron tres de estos metales pesados (Cr, Hg y Pb) tomando en consideración la peligrosidad de los mismos y la abundancia de dos de éstos en el material a tratar, según se expone más adelante, en la Tabla 6.

#### **3.2.1 Cromo (Cr)**

La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC), clasificó el cromo hexavalente y sus compuestos en el Grupo I de sustancias cancerígenas, es decir que son consideradas como sustancias comprobadamente cancerígenas para el humano (Téllez et al., 2004).

El Cr tiene una doble relación con el organismo humano como oligoelemento en su forma trivalente y como elemento altamente tóxico en su forma hexavalente (Téllez et al., 2004).

En su forma trivalente es un elemento biológicamente esencial e indispensable para la vida, ya que participa en diversos procesos bioquímicos y fisiológicos

del ser humano, dentro de los que se destacan su participación en el metabolismo de la glucosa, los ácidos grasos y el colesterol; está involucrado en reacciones enzimáticas tromboplásticas y betaglucoronidasa y ha sido señalado como un coactor en la iniciación de la acción periférica de la insulina (Téllez et al., 2004).

En su forma hexavalente se comporta como un elemento tóxico que produce efectos nocivos reversibles e irreversibles tanto agudos como crónicos en diferentes sistemas del organismo humano. Los efectos adversos del cromo en la salud pueden dividirse en efectos no cancerígenos y efectos cancerígenos (Téllez et al., 2004).

Efectos no cancerígenos: El Cr VI ejerce una acción corrosiva sobre la piel, produciendo úlceras cutáneas, puede penetrar a tejidos subcutáneos, pudiendo alcanzar el hueso subyacente. La dermatitis alérgica es otra lesión que se puede producir por inhalación o por contacto cutáneo, en la piel genera irritación primaria y sensibilización. La inhalación de vapores de Cr VI por largos periodos, puede causar ulceración indolora, epistaxis y perforación del tabique nasal. En el sistema inmunológico, los metales como Pb, Hg, Cd, Be y Cr han sido considerados como xenobióticos que poseen actividad inmunotóxica. En términos generales se apunta que estos metales en exposición continua a dosis bajas causan efectos inmunosupresores, mientras que a dosis altas produce inmuno estimulación tanto en animales de experimentación como en el hombre. A nivel genotóxico, puede disminuir la replicación y fidelidad de la ADN polimerasa, fijándose directamente a los grupos tioles a lo largo de la enzima produciendo un daño oxidativo que la llevan a una inhibición. También puede alterar directamente la síntesis de ADN (Téllez et al., 2004).

Efectos cancerígenos: al parecer en el mecanismo de muerte celular inducida por el Cr VI en donde la célula muere por daño en el núcleo, se observa fragmentación y marginación de la cromatina, condensación citoplasmática con conservación de la membrana celular y las organelas citoplasmáticas, se ha reportado daño en la síntesis del ADN y cambios en los ciclos celulares,

mecanismo que parece estar relacionado con los cambios carcinogénicos, la perforación del septum nasal y la presencia de pólipos (Téllez et al., 2004).

### 3.2.2 Mercurio (Hg)

La exposición aguda al Hg inorgánico puede dar lugar a daños en los pulmones. La intoxicación crónica se caracteriza por síntomas neurológicos y psicológicos, tales como temblores, cambios en la personalidad, inquietud, ansiedad, trastornos del sueño y la depresión (Lars, 2003).

Estos síntomas son reversibles tras la interrupción de la exposición.

El Hg metálico puede causar daño a los riñones, que es reversible después de que la exposición se ha detenido. También ha sido posible detectar proteinuria en niveles relativamente bajos de la exposición ocupacional (Lars, 2003).

El Hg orgánico puede provocar envenenamiento por  $\text{CH}_3\text{-Hg-CH}_3$  (dimetil mercurio) esto tiene una latencia de 1 mes o más tiempo después de la exposición aguda, y los síntomas principales se relacionan con daño al sistema nervioso. Los primeros síntomas son parestesias y entumecimiento en las manos y los pies. Luego se identifican dificultades de coordinación y constricción concéntrica del campo visual, así como síntomas auditivos. Las dosis altas pueden llevar a la muerte, por lo general 2-4 semanas después de la aparición de los síntomas (Lars, 2003).

### 3.2.3 Plomo (Pb)

La intoxicación crónica por Pb, conocida clásicamente como saturnismo, tiene una sintomatología variada que refleja su acción en los diferentes órganos. Mientras que la intoxicación aguda por plomo presenta síntomas como dolor de cabeza, irritabilidad, dolor abdominal y disfunción del sistema nervioso (Lars, 2003).

La encefalopatía por Pb se caracteriza por la falta de sueño y la inquietud. En casos graves de encefalopatía por Pb, la persona afectada puede sufrir de psicosis aguda, confusión y disminución de la consciencia. En la población infantil, Los niños pueden ser afectados por alteraciones del comportamiento, aprendizaje y dificultades de concentración (Lars, 2003).



Las personas que han sido expuestas a Pb durante mucho tiempo pueden sufrir de deterioro de la memoria, tiempo de reacción prolongado y disminución de la capacidad de entender (Lars, 2003).

Las personas con niveles promedio de Pb en sangre menores de 3 mmol / l pueden mostrar signos de síntomas nerviosos periféricos con reducida velocidad de conducción nerviosa y la reducción de la sensibilidad cutánea. Si la neuropatía es severa la lesión puede ser permanente (Lars, 2003).

En los casos menos graves, el signo más evidente de la intoxicación por Pb es la alteración de la síntesis de hemoglobina, por lo que una exposición a largo plazo puede conducir a estados de anemia (Lars, 2003).

Investigaciones recientes han demostrado que la exposición a bajos niveles de Pb por lapsos prolongados puede conducir a la disminución de la capacidad intelectual de los niños.

Tanto la exposición aguda, como la de largo plazo al Pb dan lugar a daño renal (Lars, 2003).

También hay evidencia de que ciertos factores genéticos y ambientales pueden aumentar los efectos perjudiciales en la etapa inicial del desarrollo neuronal, tornando así a ciertos niños más vulnerables a la neurotoxicidad por Pb (Lars, 2003).

La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) lo clasifica como "posible carcinógeno humano" basado en datos de animales y los datos humanos en 1987, desde entonces se han publicado varios estudios y aunque la evidencia general para el Pb como carcinógeno sigue siendo débil, los candidatos más probables son el cáncer de pulmón , cáncer de estómago y gliomas (Lars, 2003).

### 3.3 Métodos de Retención de Metales Presentes en Efluentes

La remoción de metales presentes en los efluentes puede llevarse a cabo por distintos métodos, los cuales han sido ampliamente estudiados. Entre ellos podemos mencionar precipitación química, extracción con disolvente, ósmosis inversa, ultrafiltración, electrodiálisis, intercambio iónico y la adsorción con minerales de arcillas como pueden ser la bentonita, Montomorillonita, Illita, etc., en su estado natural o químicamente modificado, (Kongsricharoern & Polprasert 1995; United States Environmental Protection Agency, 2000; Lin & Juang, 2002; Lazaridis et al., 2004; Chen et al., 2014).

Para el presente trabajo, nos centraremos en la bentonita (en adelante CATAE) perteneciente a la formación Allen (Cretácico Superior) y ubicada en el Noreste patagónico argentino, en Río Negro, por tratarse de un material abundante, de fácil extracción, con costos muy favorables en su aplicación y posee características favorables para su uso como agente adsorbente (Silva, 2013).

#### 3.3.1 Minerales de arcilla como parte del suelo

Para interpretar el comportamiento adsorptivo de las arcillas, es necesario ahondar en la procedencia y composición de estos minerales.

Todo suelo está compuesto por una parte sólida, una líquida y una gaseosa. La mayor o menor aptitud del mismo, para soportar vida, depende de los porcentajes en que estas fases lo componen y de las relaciones entre ellas, que determinan reacciones de solubilización, difusión, adsorción, etc (Essington, 2004 y Bergaya et al., 2006).

La fase sólida del suelo se compone de dos materiales distintos: inorgánicos y orgánicos. De éstos, los materiales inorgánicos o minerales, predominan en prácticamente todos los suelos excepto los Histosols (suelo con predominancia de materia orgánica).

Un mineral se define como cualquier sustancia inorgánica de origen natural y en las ciencias del suelo, los minerales se agrupan en dos categorías: cristalina y amorfa. Minerales cristalinos son aquellos compuestos naturales inorgánicos conformados de átomos dispuestos en un patrón tridimensional periódico. Mientras que los minerales amorfos son compuestos inorgánicos de origen

natural que no tienen ninguna disposición ordenada de los átomos (Essington, 2004 y Bergaya et al., 2006).

Los minerales y constitutivos ejercen una influencia significativa en la química de las soluciones del suelo, regulando los equilibrios de disolución a través de las precipitaciones.

Las superficies de estos minerales son especialmente reactivas, formando enlaces químicos fuertes o débiles con sustancias solubles y regulando aún más la composición de la solución del suelo (Essington, 2004 y Bergaya et al., 2006).

Los silicatos, son la clase más común de minerales en el ambiente del suelo. Una subclase de los silicatos, los filosilicatos o minerales de arcilla, tiene un impacto sustancial en las características físicas y químicas del suelo. Con pocas excepciones, los filosilicatos y materiales de arcilla asociados ejercen el mayor impacto en el destino y el comportamiento de las sustancias en el ambiente del suelo (Essington, 2004 y Bergaya et al., 2006).

Para la pedología, una definición alternativa de arcilla se basa en el tamaño de las partículas y es cualquier material que se compone de partículas con un diámetro esférico equivalente ( $<2 \mu\text{m}$  de tamaño).

### **3.4 Estructura Cristalina de los Filosilicatos**

Estas arcillas, están compuestas por 2 o 3 capas de iones ordenados en forma regular. Básicamente constituidos por capas tetraédricas (Tc) de  $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ , u octaédricas (Oc) coordinadas por  $\text{Al}^{3+}$ , como ion central, (llamada dioctaédrica), ó coordinadas por  $\text{Mg}^{2+}$  (llamada trioctaédrica), y dispuestos en láminas (Essington, 2004 y Bergaya et al., 2006).

De esta manera la estructura de estos minerales está formada por un apilamiento de capas de tetraedros y octaedros, formando estructuras laminares, que se pueden combinar para formar estructuras de tipo T-O (tipo 1:1), ó T-O-T (tipo 2:1), ó T-O-T-O (tipo 2:1:1) (Essington, 2004 y Bergaya et al., 2006).

Durante el proceso de formación del filosilicato, en las capas tetraédricas y octaédricas se pueden producir sustituciones del catión central que, cuando son de distinta valencia, generan un déficit de carga, y para compensar estas deficiencias, son atraídos otros cationes que se introducen entre las láminas, son los llamados cationes interlaminares. Dependiendo del déficit que se origine, de donde se produzca (capa tetraédrica u octaédrica) y de los cationes interlaminares atraídos, surgen las distintas especies minerales: caolinitas, serpentinas, micas, esmectitas, vermiculita, clorita, sepiolita y vermiculita, principalmente (Essington, 2004 y Bergaya et al., 2006).

Nos centraremos para el presente trabajo en los filosilicatos de tipo 2:1, Esmectitas dioctaédricas como la montmorillonita (que es la especie más frecuente en la región), denominadas comercialmente bentonitas (figura 1).

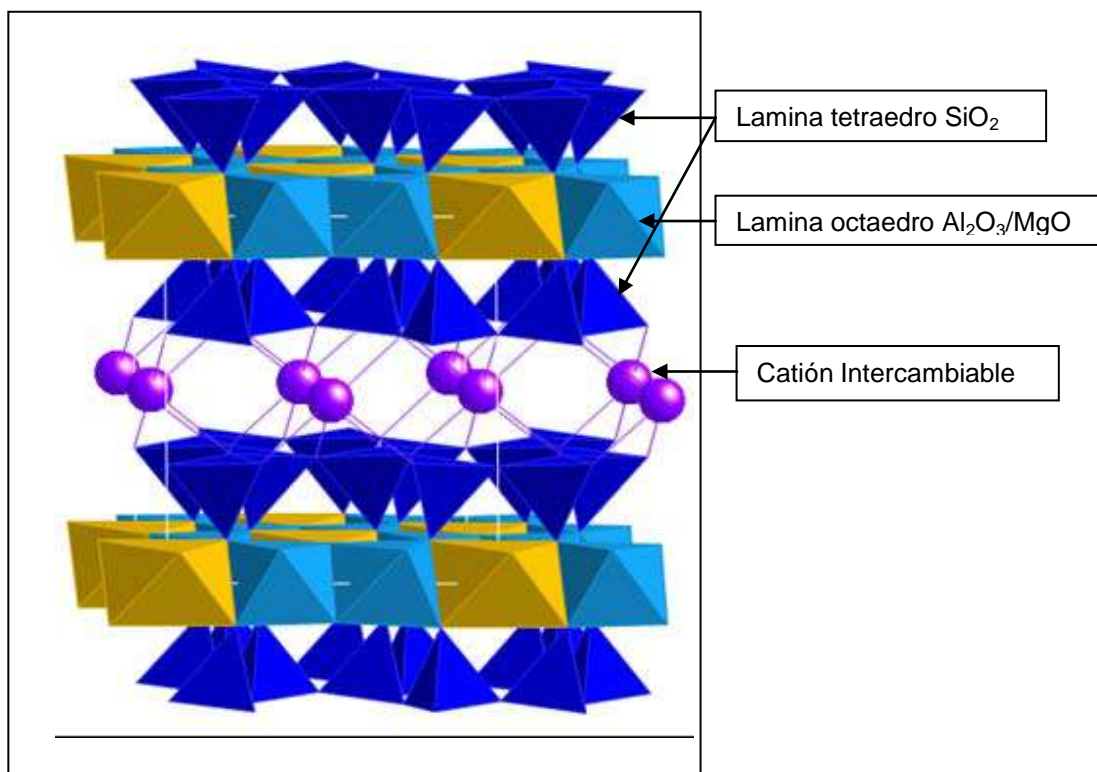


Figura 1: Estructura de Montmorillonita, (Tzu et al., 2013)

En la superficie basal de la montmorillonita, se produce un déficit de carga permanente, independiente del pH, debida a la sustitución isomórfica de Al<sup>3+</sup> por Mg<sup>2+</sup> ó Fe<sup>2+</sup> en la capa octaédrica y de Si<sup>4+</sup> por Al<sup>3+</sup> en la capa tetraédrica, este déficit de carga superficial es lo que le confiere a la misma el poder de

adsorción hacia cationes que se encuentren en solución (Essington, 2004 y Bergaya et al., 2006).

Por otro lado, la misma tiene una densidad de carga, dependiente del pH, en los bordes, lo cual le confiere un poder de adsorción diferenciado entre los bordes y la superficie (Essington, 2004 y Bergaya et al., 2006).

La propiedad de expansión de la montmorillonita, se debe a que puede albergar en su intercapa cationes ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) y moléculas de agua que le confieren esa característica de ser minerales arcillosos expandibles, por lo tanto el espaciado interlaminar va a depender de los cationes presentes y de la cantidad de agua en la intercapa (Essington, 2004 y Bergaya et al., 2006).

Debido a las características químicas de la montmorillonita, la retención de cationes de metales pesados por el mineral, se puede producir mediante adsorción y/o reacción de intercambio catiónico, ambos importantes para la eliminación de contaminantes tóxicos del medio acuoso.

#### 3.4.1 Características de la Montmorillonita (CATAE)

En la tabla 1 se describe la proporción mineralógica y la concentración de compuestos acompañantes presentes en la bentonita regional CATAE, mientras que en la tabla 2 se resumen las propiedades fisicoquímicas de la fracción esmectita de dicha bentonita.

Tabla 1: Mineralogía de las arcillas y contenido de  $CaCO_3$  y  $Fe_2O_3$  (Silva, 2013).

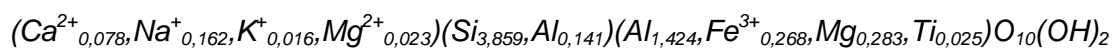
| Propiedad                | CATAE  |
|--------------------------|--------|
| $CaCO_3$ (%)             | 1,3    |
| $Fe_2O_3$ (%)            | 1,8    |
| Fracción < 2 $\mu m$ (%) | 96,8   |
| Impureza                 | Cuarzo |
| Esmectita (%)            | 100    |

Tabla 2: Propiedades fisicoquímicas la Montmorillonita CATAE (Silva, 2013).

| Propiedad                                  | CATAE |
|--|-------|
| CIC (cmol <sup>+</sup> /Kg) <sup>(a)</sup> | 108,4 |
| CIC (cmol <sup>+</sup> /Kg) <sup>(b)</sup> | 133,5 |
| PNal (%)                                   | 61    |
| (σ <sub>0</sub> ) (eq/FU) <sup>(c)</sup>   | 0,421 |
| (σ <sub>H</sub> ) (eq/FU) <sup>(c)</sup>   | 0,045 |
| (σ <sub>0</sub> + σ <sub>H</sub> ) (eq/FU) | 0,466 |
| Carga variable (%)                         | 9,7   |
| pzc (pH) <sup>(d)</sup>                    | 4,5   |
| iep (pH) <sup>(e)</sup>                    | 4,7   |
| ASET (m <sup>2</sup> /g) <sup>(f)</sup>    | 874   |
| ASET (m <sup>2</sup> /g) <sup>(g)</sup>    | 1020  |
| pH (H <sub>2</sub> O)                      | 8,25  |
| pH (KCl)                                   | 7,78  |

Referencias Tabla N°2:

- (a) Determinación empleando BaCl<sub>2</sub> como sustituyente, según Dohrmann (2006a).
- (b) Determinación empleando Cu(II)-trien, según Meier y Kahr (1999).
- (c) Determinación de (σ<sub>0</sub>) y (σ<sub>H</sub>) según Anderson y Sposito (1991).
- (d) Determinación de pzc según Putra et al., (2009).
- (e) Determinación de iep según Torres Sánchez et al., (1992).
- (f) ASET determinada con EGME en muestras secas a 110°C, según Quirk y Murray (1999).
- (g) ASET determinada con EGME en muestras secas a 205°C según Srodon y McCarty (2008).



Fórmula de la MMT (CATAE) determinada por la Dra. Silva, Graciela.

## 4. DESCRIPCIÓN DE LA SITUACIÓN PROBLEMA:

### 4.1 Reseña Histórica y Características Mineralógicas del Área de Interés

En la zona de estudio, inicialmente conocida como Cañada del Durazno y luego de 1910 como Andacollo, la historia minera documentada data de 1891. Entonces los pirquineros realizaban tareas extractivas artesanales a pequeña escala, en la zona de Milla Michicó y del Arroyo Malal Caballo. Esta actividad que se mantiene vigente en la región, procesa el mineral por amalgamación con Hg (Bustamante, 2007).

Con el paso del tiempo y los cambios de paradigma a nivel mundial, surge la industrialización de la extracción de Au y Ag por empresas que se fueron sucediendo como la Neuquén Proprietary Gold Mines que se instaló a principios del siglo pasado, o la Empresa Minera de Huaraco S.R.L. que a fines de la década del `40 instaló una planta de cianuración. En ese mismo tiempo se creó la compañía "Butler y Virant" que trabajó mineral de las minas Érica y Aurora por amalgamación con una planta que se ubicó sobre el arroyo Rahueco. De esta planta prácticamente no han quedado relaves, ya que fueron arrastrados por el arroyo (Filippi, 2008).

Las explotaciones realizadas en el siglo pasado se limitaron casi exclusivamente a los primeros 30cm, haciendo una recuperación de oro libre por amalgamación (Servicio Geológico Minero Argentino, 2004).

En 1994 se funda la planta de la Compañía Minera Andacollo S.R.L. sobre el Río Neuquén, que operó muy poco tiempo tratando el mineral por cianuración (Filippi, 2008) y en 1998 inicia sus actividades la empresa Minera Andacollo Gold S.A. (en adelante, MAGSA).

El presente trabajo está planteado en el área de concesión, que la empresa MAGSA mantiene con la Empresa CORMINE Sociedad del Estado Provincial (S.E.P.), cabe destacar que la empresa no completa el proceso con cianuración en la región, extrae el mineral de interés y vende el concentrado al exterior.

El distrito minero de Andacollo, se caracteriza por la presencia de depósitos hidrotermales polimetálicos de Au, Ag, Pb, Zn y Cu, principalmente en forma de vetas y escasamente en mantos, con desarrollo de brechas y *stockworks*, así como también Au diseminado de baja ley en los pórfidos cuarcíferos de la parte superior del Grupo Choiyoi (Servicio Geológico Minero Argentino, 2004).

El Au se presenta en tamaño grueso y fino, asociado principalmente a cuarzo, pirita y limonitas, acompañado por galena esfalerita y calcopirita en ganga de calcita, grafito y caolinita. Los cuerpos vetiformes se caracterizan por tener grandes corridas y anchos variables (entre 0,20 y 2 m) (Servicio Geológico Minero Argentino, 2004).

La presencia de Au diseminado o asociado a otros minerales y el hecho de tener baja ley, determina que los volúmenes de material a extraer sean mayores para que la empresa que explota el área tenga rentabilidad, consecuencia de ello son los volúmenes significativos de relave que llegan al dique de colas.



## 5. UBICACIÓN GEOGRÁFICA Y DESCRIPCIÓN AMBIENTAL DEL ÁREA

El dique de relave (o de colas) se encuentra ubicado en el Departamento Minas, en el Noroeste de la Provincia del Neuquén, al Noreste de la localidad de Huaraco, dentro de la Unidad morfoestructural de Cordillera del Viento, en el Distrito Minero Andacollo.

Geográficamente la minera se encuentra localizada en el ámbito de la Cordillera del Viento, a unos 300 km de la ciudad de Zapala, dentro de la Región Extra Andina, Subregión subhúmeda de planicies, colinas y serranías.

Se accede desde Zapala por la Ruta Nacional N° 22 hasta la localidad de Las Lajas, desde donde se toma la Ruta Nacional N° 40 hasta Chos Malal. De allí se prosigue por la Ruta Provincial N° 43 en dirección a Andacollo, un par de km antes de llegar a esta localidad se encuentra un acceso a la faena minera, el cual está señalado. También es posible acceder desde la localidad de Andacollo, por la Ruta Provincial N° 39 hasta el Paraje Huaraco, donde existe un camino de acceso secundario.

El dique de colas se ubica, dentro del área de faena minera, en inmediaciones de la quebrada del Arroyo Torreón, manteniendo vías de comunicación directas con la planta de procesamiento. La ubicación del mismo, según Filippi (2008):

- Posibilita un constante monitoreo de las tuberías que llevan los relaves al dique y de las tuberías que retornan el agua proveniente de la pileta de aguas claras a la planta.
- Tiene como objetivo minimizar la probabilidad de pérdidas de las líneas de conducción mediante el monitoreo frecuente del tendido, longitudes prolongadas dificultarían este accionar.

El dique de colas, entonces, está ubicado en la quebrada de dicho arroyo, por lo que cualquier infiltración o falla estructural, impactaría en forma directa en los parámetros de calidad del agua del mismo, e indirectamente en los del Río Neuquén. Además, el agua de dicho arroyo se utiliza para riego de huertas y como agua de bebida de animales por la población de Huaraco.

En el Informe Ambiental (IA) presentado por la empresa MAGSA en el año 2008, se deja constancia que no se mantienen muestreos sistemáticos de la calidad de agua del arroyo. Los puntos de muestreo, con que controla dicha empresa la calidad del agua, se ubican en la zona de desembocadura del arroyo al río Neuquén, por lo que no es posible determinar el grado de afectación atribuible a MAGSA ya que no se dispone de muestreos que pudiesen establecer los parámetros de base del curso receptor en las mismas condiciones climáticas y de caudal, previas a la existencia de la empresa.

El muro del dique se construyó por compactación de material de empréstito, de tamaño menor a 5 pulgadas, para evitar que pueda drenar. Tiene forma piramidal, con un ancho de coronamiento mínimo de 4 m y se levantó por superposición de capas de no más de 40 cm cada una. Dentro de la cubeta se sitúa una bomba sumergible (*Flygt*) que impulsa el agua hasta la planta de concentración mineral. (Filippi, 2008).

El dique fue habilitado en el año 2003 y actualmente continúa en operación. Al momento de la presentación del IA se procesaba un promedio de 350 toneladas de mineral por día, generando entre 290 a 345 toneladas diarias de relave. Del cual, el 80% lo conformaban arenas finas y el 20% restante lamas (IA MAGSA).

En la Figura 2 se muestra la ubicación del dique de colas y zonas aledañas que podrían ser afectadas ante una falla estructural:

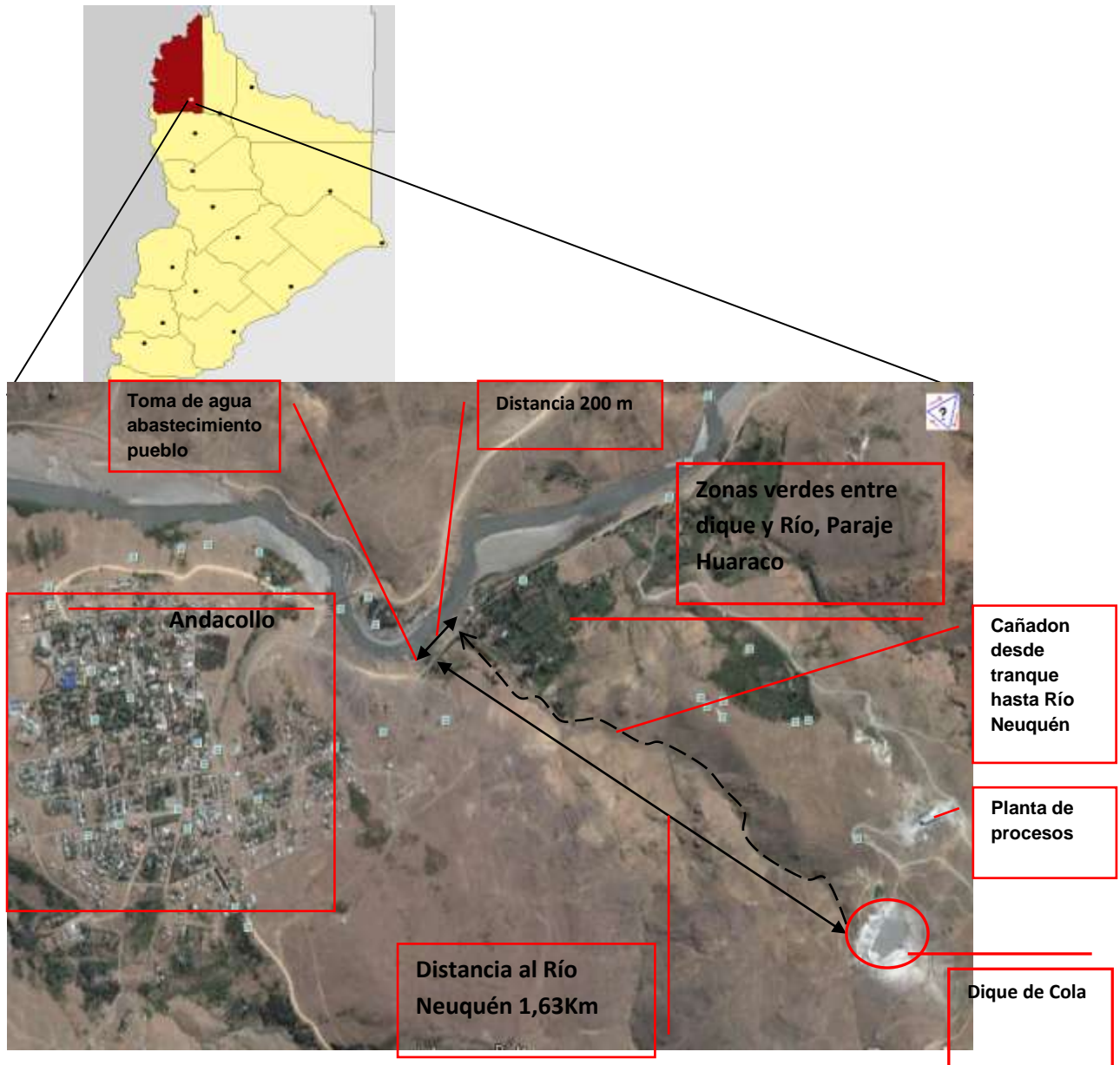


Figura 2: Imagen extraída de Google Earth 20-10-2011 (Trabajada por Bossio, María Laura)

En la Figura 3 se presenta una vista satelital del dique de relaves y en la Tabla 3 las coordenadas Gauss–Kruger–Posgar 94 correspondientes.



Figura 3: Vista del dique de colas (imagen satelital)

Tabla 3: Coordenadas correspondientes al dique de colas de MAGSA (Filippi, 2008)

| ESTE       | NORTE      |
|------------|------------|
| 2354199,17 | 5883687,39 |
| 2354479,29 | 5883687,39 |
| 2354199,17 | 5883423,45 |
| 2354479,29 | 5883423,45 |

## 5.1 Geología del Área del Dique de Colas

La descripción geológica del área resulta necesaria, para dimensionar el riesgo que representa para el entorno una falla estructural del dique, ya que por sus características es que se emplazo la estructura civil allí, sin impermeabilización extra en la zona, más que la propia de la roca.

La litología aflorante corresponde al pórfido riolítico, el mismo se encuentra ubicado en la porción oeste de ambos repositorios. Se trata de una roca compacta, masiva y con excelentes propiedades para fundación de estructuras y emplazamiento de obras civiles. Cubriendo al pórfido y en discordancia angular, se reconoce el miembro conglomerado y arenisco de la Formación Huaraco. Éste se ubica por encima de estas rocas volcánicas con bajo ángulo de buzamiento de las capas intercalando con las areniscas se reconocieron niveles de lutitas que constituye la litología típica de dicha Formación (Filippi, 2008).

La Formación Huaraco está compuesta principalmente por lutitas, arcilitas arenosas y limolitas de color verde oscuro a negro con intercalaciones de areniscas finas. En la parte inferior se intercalan bancos de areniscas cuarcíferas con alteración baya, que suelen confundirse con los de la Formación Arroyo del Torreón. Hacia la parte superior de la unidad hay un aumento gradual de areniscas, medianas a gruesas que se intercalan con pelitas y areniscas finas bituminosas, alternando con delgados bancos conglomerádicos. En aquellos sectores donde la Formación Huaraco ha sido intruída por el batolito granítico-granodiorítico, sus rocas se convirtieron en hornfels por metamorfismo térmico; dando lugar a recristalización de los constituyentes arcillosos en abundante moscovita y escasa biotita (Servicio Geológico Minero Argentino, 2004).

Si bien todas estas rocas que rodean al dique en su porción norte y este son sedimentarias, el grado de compactación es tan elevado que las hace favorables para la fundación de estructuras y emplazamiento de obras civiles. Esta característica es debida en parte a la antigüedad de la roca y además al grado de silicificación que presentan por haber sido instruídas por granitos de edad más modernas. Finalmente hacia el sur aflora una secuencia volcánica comparable con el Grupo Choiyoi. El grado de tenacidad de la roca es aun mejor que el de las rocas sedimentarias por lo que es factible utilizar esta roca para fundación de estructuras (Filippi, 2008).

## 5.2 Clima

El clima es un factor relevante ya que afecta la carga de humedad del material contenido en el dique, por otro lado es sabido que al aumentar la movilidad de los iones metálicos se genera el AMD.

En nuestra área de trabajo, las temperaturas medias son relativamente frías para la latitud debido a la altura. La media anual varía según las alturas, entre 10° y 15°C. Valores aún inferiores deben esperarse en las zonas más elevadas del área, de acuerdo con el gradiente vertical de temperatura propio de esta latitud. Durante diciembre y enero las temperaturas medias mensuales son de alrededor de 15°C. La estación invernal es muy marcada, abarcando junio, julio y agosto. En el mes de julio, la media baja a temperaturas cercanas a 0°C en las localidades más elevadas (AIC, n.d.).

La temperatura mínima registra una media de 4.3°C y una máxima media de 19.7°C, en la Estación Andacollo (AIC, n.d.).

A pesar de que las temperaturas estivales no son, en general, muy rigurosas, pueden alcanzar valores extremos muy altos; la máxima absoluta registrada en Andacollo fue de 32.7°C. En el caso de la mínima absoluta, fue de tan sólo -2.7°C (AIC, n.d.).

En la región, los vientos son predominantemente del oeste, si bien el valle del Río Neuquén y la Cordillera del Viento afectan la circulación de estos dirigiéndolos en sentido norte - sur. Son más frecuentes en primavera y en verano, siendo más fuertes y comunes en primavera. Los vientos medios mensuales no presentan un ciclo anual definido, no registrando un máximo estival (AIC, n.d.).

El régimen de lluvias es de tipo mediterráneo, con mayores precipitaciones en el período invernal que en el estival. Las precipitaciones, en forma de lluvia o nieve, presentan una enorme variabilidad espacial, y están influidas por el accidentado relieve con una tendencia general a aumentar hacia el Sudoeste y con la altura. En el Norte las precipitaciones van de 500 a 600 mm, aunque valores menores son probables en el centro del mismo área (AIC, n.d.).

La precipitación media anual alcanza los 594,4 mm, registrados por la Estación Meteorológica que la AIC tiene en el puente de la localidad de Andacollo, ubicada a 990 m.s.n.m. El máximo registrado es de 1081,6 mm en el período abril 1997 - marzo 1998, mientras que el mínimo fue de 171,0 mm para abril 1993 - marzo 1994. La estación invernal es la más lluviosa, mientras que el verano es seco. En la Estación Huingan-Có, ubicada a 1350 m.s.n.m., la precipitación media registrada fue de 791,9 mm, con un mínimo de 369,0 mm para el período abril 1996 - marzo 1997, y una máxima de 1029,9 mm para abril (AIC, n.d.).

### **5.3 Descripción de la Cuenca Hidrográfica del Río Neuquén**

El río Neuquén nace en los faldeos orientales de la cordillera de los Andes desde el paralelo 36° al 39° S y drena una cuenca de 39.242 km<sup>2</sup>; correspondiendo a la cuenca activa aproximadamente 19.000 km<sup>2</sup> y 20.000 km<sup>2</sup> a sus sub-cuencas proveedoras de caudales no permanentes o sin aporte. (Relatorio del XVIII Congreso Geológico Argentino, 2011).

Recibe pequeños aportes de agua, particularmente en su nacimiento. Cuenta con un régimen de precipitaciones con lluvias y nevadas invernales, con características de transición entre los climas templados y fríos por el considerable desarrollo latitudinal; siendo así un clima riguroso frío y seco, con vientos durante todo el año y con nieve casi permanente en las alturas cordilleranas. Según la información suministrada por las autoridades de Recursos Hídricos Argentina, el caudal medio anual (medido en la estación de aforo Paso de los Indios entre 1903 y 2004) es de 310 m<sup>3</sup>/s y en la estación de Andacollo de 111 m<sup>3</sup>/s (Período de medición 1971-2004). Posee doble onda de crecida, la primera en época invernal (se produce transcurridas entre el 80 y 90% de las precipitaciones) y la segunda, más moderada, hacia fines de la primavera siendo producto de la fusión de la nieve acumulada durante el período invernal (Relatorio del XVIII Congreso Geológico Argentino, 2011). Es relevante destacar que el Arroyo Torreón es tributario del Río Neuquén.

## 6. DIAGRAMA DE FLUJO DE MINERALES DE MAGSA

En la Figura 4 se esquematiza el flujo del mineral en la empresa Minera Andacollo Gold S.A. la cual realiza la extracción de Au y Ag por flotación, exportando el concentrado para su posterior purificación mediante cianuración.

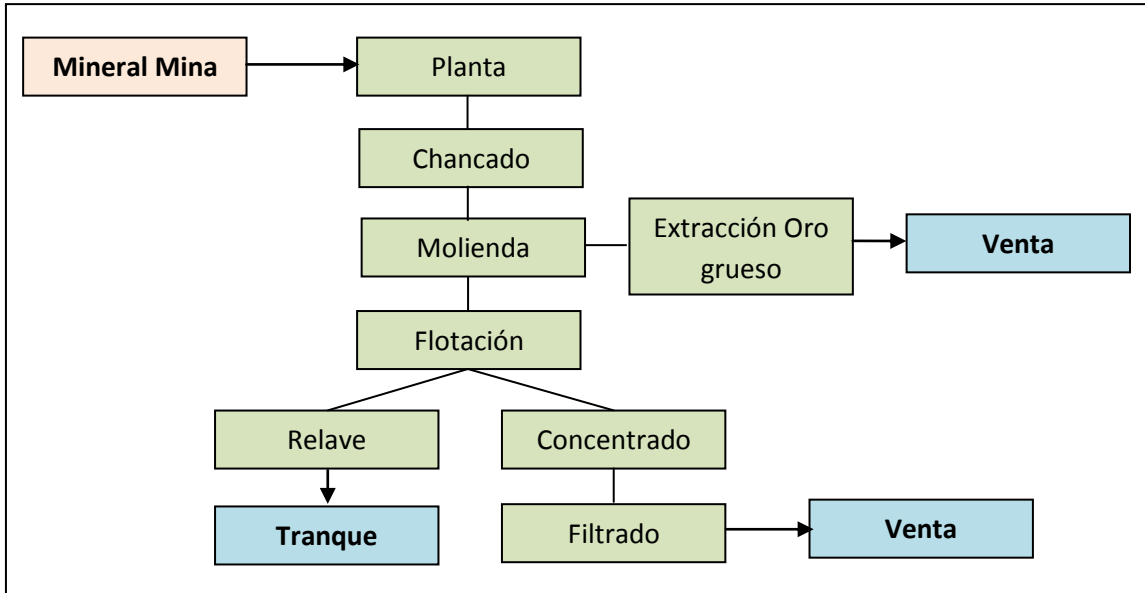


Figura 4: Diagrama de Flujo Mineral Extraído

El mineral es cargado y transportado a la planta con equipos pesados convencionales. Allí es depositado en una tolva que tiene en la descarga un alimentador “feeder” de velocidad regulable para controlar el flujo de material a la primera etapa del proceso: el chancado.

Este circuito, constituido por tres instancias, tiene como objetivo lograr una reducción de tamaño y la homogeneización del material que luego ingresará a molienda. En la primera etapa un chancador de mandíbula reduce el tamaño del material a 76,2 mm. Desde allí es transportado a una zaranda vibratoria de doble malla, donde el material menor a 12,7 mm es derivado a chancado terciario y el resto pasa a chancado secundario. En esta instancia se reduce la granulometría mediante un chancador de cono de tres pies, a la salida del cual el material es seleccionado en una zaranda con malla de poro 6,35 mm. Las partículas de tamaño mayor son derivadas a chancado terciario, mientras que las de tamaño menor alimentan un silo de 300 toneladas, para ingresar en la etapa de molienda. El tercer chancador es de tipo cono de 73 cm y el material



que procesa se destina al silo para ingresar a molienda. Todos los pasos descriptos se desarrollan en seco.

La molienda es un proceso que se efectúa en húmedo (65 – 70 % de sólidos). En el caso de la empresa MAGSA se utiliza un molino Marcy de 20,3 cm por 23 cm con motor de 400 HP y capacidad para procesar 500 toneladas por día. Éste se llena a 45 % de su capacidad con bolas de 7,6 y 6,35 cm, las que muelen el mineral hasta un 70% mas, bajo la malla 200 Tyler (74 micrones). En esta instancia se agregan la cal, a razón de 1 kg por tonelada de mineral para lograr elevar el pH a 11,5 y los aeros (208, 404 y 3477) que actúan como promotores de la flotación.

La pulpa, cuya densidad de sólido se reduce a 30-35% mediante el agregado de agua en la descarga del molino, es impulsada por bombas galingher (15,24 cm por 10,16 cm y de 45 HP) hasta los hidrociclones, donde es clasificada. Desde el hidrociclón, la porción fina de la pulpa es conducida directamente al acondicionador, para ingresar a la etapa de flotación. El sobre tamaño pasa por una zaranda con una malla 10 Tyler que alimenta un concentrador gravitacional (Falcon) con el material fino; y con el material grueso se alimenta el segundo molino, que cumple la etapa de remolienda. Este es un molino de pera marca Hardinger con un motor de 100 HP y capacidad para 150 t/d. Desde éste el material se vuelve a clasificar: el fino va a flotación y el grueso vuelve al molino.

La concentración gravitacional, utiliza la fuerza centrífuga y la elevada densidad del Au y la Ag ( $19.32 \text{ g/cm}^3$  y  $10.5 \text{ g/cm}^3$  respectivamente), para separar los gruesos (pepitas) de estos metales que se encuentran libres y que dado su tamaño, no podrán ser flotados. Es una operación relativamente simple, de bajo costo de inversión, bajo consumo de energía y mantenimiento. La descarga de material retorna a molienda y el material seleccionado es acopiado, automáticamente cada 20 minutos, en un recipiente ubicado en una sala de seguridad contigua a la planta. Este material es concentrado en una mesa vibratoria, obteniéndose una fracción que se reserva para su posterior fundición y el resto se comercializa como arenas de alta ley (300 a 500 g /tn). El material proveniente de la mina Buena Vista, tiene muy poco oro grueso, obteniéndose en promedio un kilo de metal doré al mes; mientras que el

originado en las Minas Erika y Sofía se caracterizan por contar con mayor cantidad de oro en pepa.

La tercera etapa es la flotación, un método fisicoquímico que permite la separación de metales y sulfuros metálicos en función a sus propiedades hidrofóbicas y aerofílicas diferenciadas. El mecanismo de separación es promovido e intensificado mediante la incorporación de tensoactivos que acrecientan la capacidad de flotación de la pulpa cuando es aireada, favoreciendo la adherencia del mineral a la superficie de las burbujas de aire. Las partículas deben salir de la etapa de molienda con tamaños inferiores a 100  $\mu\text{m}$ , puesto que al aumentar el tamaño de la partícula decrecen las posibilidades de adherencia a la burbuja, en tanto que tamaños muy pequeños carecen de impulso suficiente para producir un encuentro efectivo partícula – burbuja.

La pulpa que ingresa al proceso tiene un porcentaje de sólidos de 25-30% y es acondicionada con una serie de aditivos: colectores, espumantes, reguladores de pH y agentes dispersantes, cuando se trabaja con minerales oxidados. La función de los colectores es conferir condiciones hidrofóbicas selectivas a los minerales que se desea levitar y los comúnmente empleados son: isobutilxantato de sodio (10 g/tn), xantato amílico de potasio (40 g/tn), etilsexbutilditiofosfato de sodio (20 g/tn), disobutilditiofosfato de sodio (5 g/tn). El espumante es responsable de que las burbujas, generadas mediante aireadores, adquieran una tensión superficial suficientemente alta para que puedan levantar las partículas de Au y Ag haciendo que permanezcan en la superficie hasta ser removidas de las celdas. El tensoactivo más utilizado es polipropilenglicol monobutil-éter (5 g/tn) Durante el proceso, los flotadores (que operan a 220 rpm) evitan de forma mecánica que la pulpa decante.

El concentrado de la celda primaria de flotación (DR 100) es bombeado al espesador y el relave continúa hacia la segunda etapa: la flotación “*Rougher*”. Consiste en cuatro celdas, de 8 metros cúbicos cada una operando en serie, en las cuales el concentrado es dosificado con nuevos aditivos para propiciar el flotado. El concentrado final es bombeado para su lavado (*Cleaner*) y el relave

derivado a la flotación “*Scavenger*”. El concentrado de esta etapa final se deriva al “*cleaner*” y el relave se bombea hacia el tranque de relaves.

El concentrado es sometido a tres etapas de enjuague en el “*cleaner*”. Finalmente el mineral se deriva al espesador, con el objeto de incrementar la densidad de sólidos sobre 60% para optimizar la etapa de filtrado. La planta cuenta con dos filtros: uno de discos y otro de tambor; ambos funcionan con una bomba de vacío de 75 HP y el producto final es un concentrado de Au y Ag con 10% de humedad.

Como se mencionara previamente, parte del agua del dique se recupera y recircula para el proceso de concentración, con el objeto de reducir el impacto por consumo de agua de cursos superficiales. Según datos facilitados por la empresa, el consumo diario (durante el año 2012) ascendió a 770 m<sup>3</sup> de agua del cual el 49% proviene de las aguas del dique de colas.

A continuación, en la Tabla 4, se detallan los valores de parámetros analizados en aguas claras del dique de colas que se utiliza para recirculación.

Tabla 4: Parámetros analizados en aguas claras del dique de colas, Bossio María Laura, datos obtenidos de MAGSA

|                  | TIPO DE ANÁLISIS                   | Uni.  | RESULTADOS    |                 | TIPO DE ANÁLISIS  | Uni.   | RESULTADOS      |
|------------------|------------------------------------|-------|---------------|-----------------|-------------------|--------|-----------------|
| <b>GENERALES</b> | pH                                 | ----- | 6,92 - 7,22   | <b>CATIONES</b> | Calcio.           | mg/l   | 75,4 - 144,2    |
|                  | Conductividad                      | mS/cm | 901 – 1193    |                 | Magnesio.         | mg/l   | 8,75 - 26,73    |
|                  | Total Sólidos disueltos (calc.)    | mg/l  | 600,2         |                 | Sodio.            | mg/l   | 14,6 - 15,96    |
|                  | Sólidos sedimentables en 10'       | mg/l  | <0,05         |                 | Potasio           | mg/l   | 59,3            |
|                  | Sólidos sedimentables 2 hs         | mg/l  | <0,05         |                 | Bario.            | mg/l   | N/D             |
|                  | Dureza Total (CO <sub>3</sub> Ca). | mg/l  | 404,3 – 520   |                 | Hierro Total.     | mg/l   | 0,6 - 0,12      |
|                  | Alcalinidad a carbonatos           | mg/l  | <0.5          |                 | Arsénico.         | mg/l   | <0,001 - <0,005 |
|                  | Alcalinidad a bicarbonatos         | mg/l  | 31,6          |                 | Plomo T.          | mg/l   | <0,003          |
|                  | Alcalinidad Total                  | mg/l  | 31,6          |                 | Cromo hexavalente | mg/l   | <0,05           |
|                  | Residuo salino a 105°C             | mg/l  | 1203          |                 | Cromo total       | mg/l   | 0,06            |
|                  | Carbono orgánico total (TOC)       | mg/l  | 13,1          |                 | Aluminio          | mg/l   | <0,02           |
| <b>ANIONES</b>   | Sulfuros.                          | mg/l  | <0,1 - 0,05   | Cinc            | mg/l              | 0,01   |                 |
|                  | Sulfatos.                          | mg/l  | 205 – 360     | Cobre           | mg/l              | <0,01  |                 |
|                  | Carbonatos.                        | mg/l  | -----         | Manganeso       | mg/l              | 0,35   |                 |
|                  | Bicarbonatos.                      | mg/l  | 48,8 - 97,6   | Mercurio T.     | mg/l              | <0,001 |                 |
|                  | Cloruros.                          | mg/l  | 4 – 6         | Cobalto         | mg/l              | <0,05  |                 |
|                  | Cianuro                            | mg/l  | <0,01 - 0,005 |                 |                   |        |                 |
|                  | Nitritos                           | mg/l  | 1,34 - 2,69   |                 |                   |        |                 |
|                  | Nitratos                           | mg/l  | 47,96 - 63,8  |                 |                   |        |                 |

Durante el año 2012 y principios del 2013, se generaron 43572 toneladas de relave de un total de 44739 toneladas de mineral tratado.

En la Tabla 5, se presentan los datos informados por la empresa MAGSA a la Dirección de Minería. De los datos se desprende que más del 90 % del mineral removido conforma el relave.

Tabla 5: Relave generado entre 2012 y principio de 2013 – Datos facilitados por MAGSA.

|                        | MESES      | MINERAL TRATADO (tn) | CONCENTRADO (tn) | RELAVE PRODUCIDO (tn) | LEY Au      | LEY Ag       | LEY EQ.     |
|------------------------|------------|----------------------|------------------|-----------------------|-------------|--------------|-------------|
| 2012                   | ENERO      | 4043,64              | 114,44           | 3929,20               | 0,50        | 38,50        | 1,30        |
|                        | FEBRERO    | 3507,30              | 90,06            | 3417,20               | 0,60        | 24,70        | 1,10        |
|                        | MARZO      | 2964,10              | 75,74            | 2888,40               | 0,50        | 15,40        | 0,80        |
|                        | ABRIL      | 2864,95              | 79,10            | 2785,90               | 0,50        | 17,20        | 0,80        |
|                        | MAYO       | 3443,46              | 92,18            | 3351,30               | 0,50        | 16,20        | 0,80        |
|                        | JUNIO      | 1311,98              | 40,34            | 1271,60               | 0,40        | 12,80        | 0,60        |
|                        | JULIO      | 4267,80              | 92,54            | 4175,30               | 0,60        | 25,20        | 1,10        |
|                        | AGOSTO     | 3364,36              | 111,96           | 3252,40               | 0,40        | 14,60        | 0,70        |
|                        | SEPTIEMBRE | 2766,40              | 89,30            | 2677,10               | 0,40        | 18,90        | 0,80        |
|                        | OCTUBRE    | 3083,78              | 91,44            | 2992,30               | 0,50        | 27,70        | 1,10        |
|                        | NOVIEMBRE  | 3474,96              | 43,43            | 3431,50               | 0,60        | 54,60        | 1,70        |
|                        | DICIEMBRE  | 2328,44              | 69,25            | 2259,20               | 0,50        | 45,20        | 1,40        |
| <b>Total 2012</b>      |            | <b>37421,17</b>      | <b>989,78</b>    | <b>36431,40</b>       | <b>0,51</b> | <b>26,70</b> | <b>1,00</b> |
| 2013                   | ENERO      | 2623,10              | 62,90            | 2560,20               | 0,30        | 37,00        | 1,10        |
|                        | FEBRERO    | 2600,40              | 68,70            | 2531,70               | 0,50        | 54,50        | 1,50        |
|                        | MARZO      | 2094,20              | 45,10            | 2049,10               | 0,40        | 61,60        | 1,70        |
| <b>Total 2013</b>      |            | <b>7317,70</b>       | <b>176,70</b>    | <b>7141,00</b>        | <b>0,41</b> | <b>50,30</b> | <b>1,40</b> |
| <b>Total 2012-2013</b> |            | <b>44738,87</b>      | <b>1166,48</b>   | <b>43572,40</b>       | <b>0,67</b> | <b>27,49</b> | <b>1,20</b> |

## 6.1 Riesgo Latente del Dique de Colas.

Según informó la empresa en su IA del año 2005, la estructura del dique presentó fisuras en el año 2003, las cuales se atribuyeron a fallas humanas y durante los años 2006 y 2007 se detectaron fugas de lixiviado en la base del muro de contención. Estos hechos, sumado a la determinación de la empresa de elevar el muro de contención para incrementar la capacidad del dique, motivó la realización de ensayos de estabilidad y vida útil llevados a cabo por la consultora internacional Golder Associates. Como resultado del estudio la consultora formuló las siguientes recomendaciones:

- Refuerzo al pie del talud aguas abajo hasta la cota 1240 m.s.n.m. con relleno seleccionado de acuerdo a especificaciones.

- Base para el recrecimiento desde la cota existente (aproximadamente 1265,5 m.s.n.m.) hasta los 1267 m.s.n.m. con relleno estructural de acuerdo a especificaciones.
- En el talud de aguas arriba del recrecimiento del tranque se colocará rellenos compactados de material de dren recubiertos con geotextil. La función del dren junto con el geotextil será evitar la migración de finos hacia el dren y de permitir la evacuación del agua hacia los laterales del tranque.
- Las pendientes de los taludes aguas abajo serán de 2H:1V y aguas arriba serán de 1.7H:1V.
- El borde libre mínimo operacional de la presa será de un 1 m, medido desde el coronamiento del recrecimiento hasta el nivel máximo del agua de la laguna del depósito de relaves.
- La presa está diseñada para tener taludes con un factor de seguridad mínimo en condiciones estáticas de 1,3.
- La presa está diseñada para tener taludes con un factor de seguridad mínimo en condiciones sísmicas de 1,05.
- El coeficiente sísmico horizontal para el diseño sísmico es de 0.10 g.

En la Figura 6, se exponen las Fotos 1 y 2 donde se presentan dos vistas diferentes del relave durante la infiltración de 2006, en la Foto 3 operaciones de tendido de la membrana en 2008 y finalmente, la Foto 4 que es una vista del dique de colas luego de las tareas realizadas.



Foto 1: Infiltración de relave (13-10-2006)



Foto 2: Vista superficial del relave (13-10-2006)

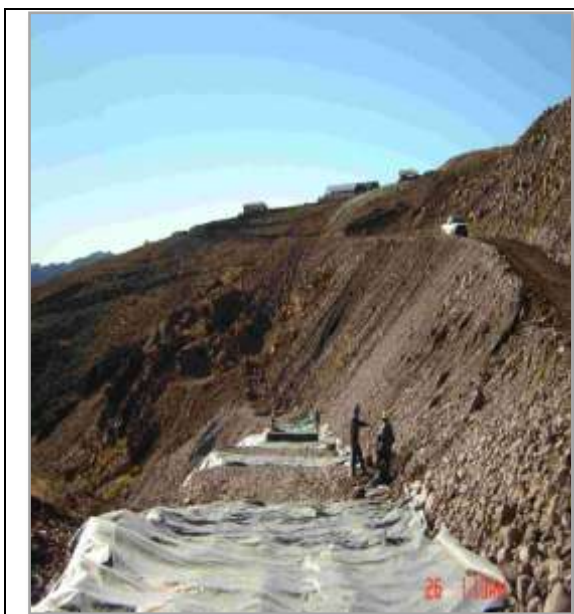


Foto 3: Reacondicionamiento del muro (2008)



Foto 4: Vista actual del dique (MAGSA)

Figura 5: Imágenes del tranque de relaves

MAGSA en su IA, expuso resultados de ensayos realizados donde se constata la presencia de metales en el relave, los cuales se exponen en la Tabla 6, éstos pertenecen a muestras tomadas en el año 2009, la muestra 1 corresponde a material sólido y la muestra 2 a material con composición de lodo.

Tabla 6: Resultados muestreo del relave realizado por MAGSA.

| PARÁMETRO  | RESULTADOS (mg/kg) |           |
|------------|--------------------|-----------|
|            | MUESTRA 1          | MUESTRA 2 |
| Sulfatos   | 300                | 140       |
| Carbonatos | 0                  | 0         |
| Arsénico   | 0.01               | 0.1       |
| Nitratos   | 15.4               | 6.6       |
| Cianuro    | 1.3                | 0.8       |
| Mercurio   | 14.11              | 16.18     |
| Plomo      | 71.25              | 86.25     |
| Cinc       | 37.5               | 40        |
| Cobre      | 32                 | 16.18     |
| Cadmio     | 3.25               | 3.25      |

Es importante destacar que el dique de colas, actualmente, ha alcanzado la cota de crecimiento máximo recomendado, por lo que su estabilidad no puede ser garantizada de seguir ingresando relave.



## 7. MATERIALES Y MÉTODOS

En este apartado se detallaran los materiales y métodos utilizados para los ensayos de adsorción y desorción de metales con dos materiales: una bentonita regional y la respectiva fracción esmectítica libre de minerales acompañantes y las posteriores determinaciones realizadas, además de detallarse materiales y métodos para los ensayos realizados con el relave.

### 7.1 Materiales

Los Reactivos utilizados fueron marca Merck con certificado de pureza, y de calidad analítica y las soluciones metálicas son de calidad espectrométrica.

La bentonita local, denominada CATAE, provista por Castiglioni Pes & Cía, pertenece a la Formación Allen, y corresponde al mineral extraído de varios frentes de explotación ubicados en el sector sureste del Lago Pellegrini, Provincia de Río Negro y homogeneizados en la panta después del secado y molienda.

En la figura 6 se presenta la estratigrafía del área de estudio y su entorno, en la figura 7 se presenta la distribución de la misma en un mapa georreferenciado, y se resalta la Formación Allen y la zona donde se realiza la extracción de CATAE.

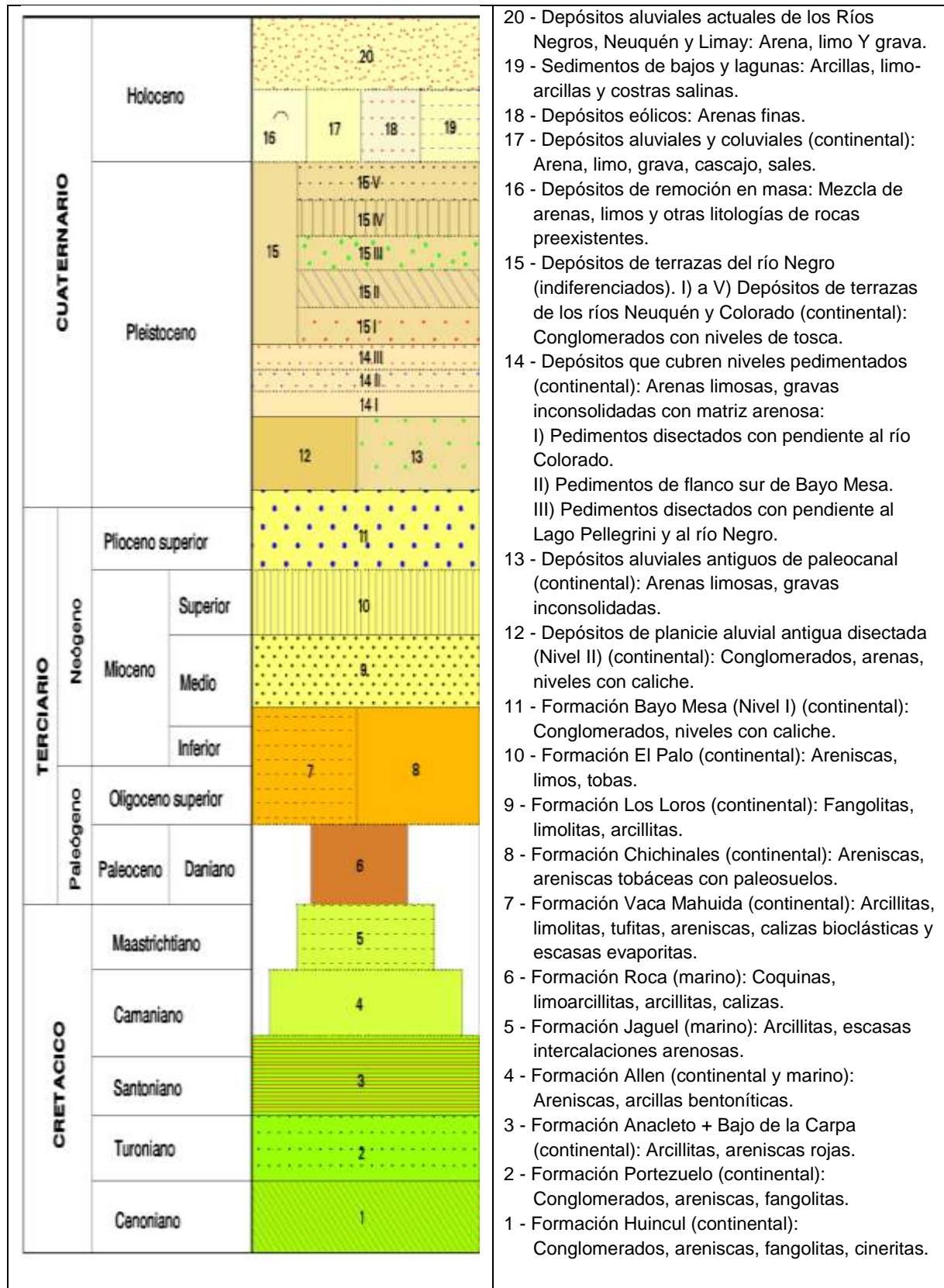


Figura 6: Estratigrafía del área de extracción. Fuente: Segemar

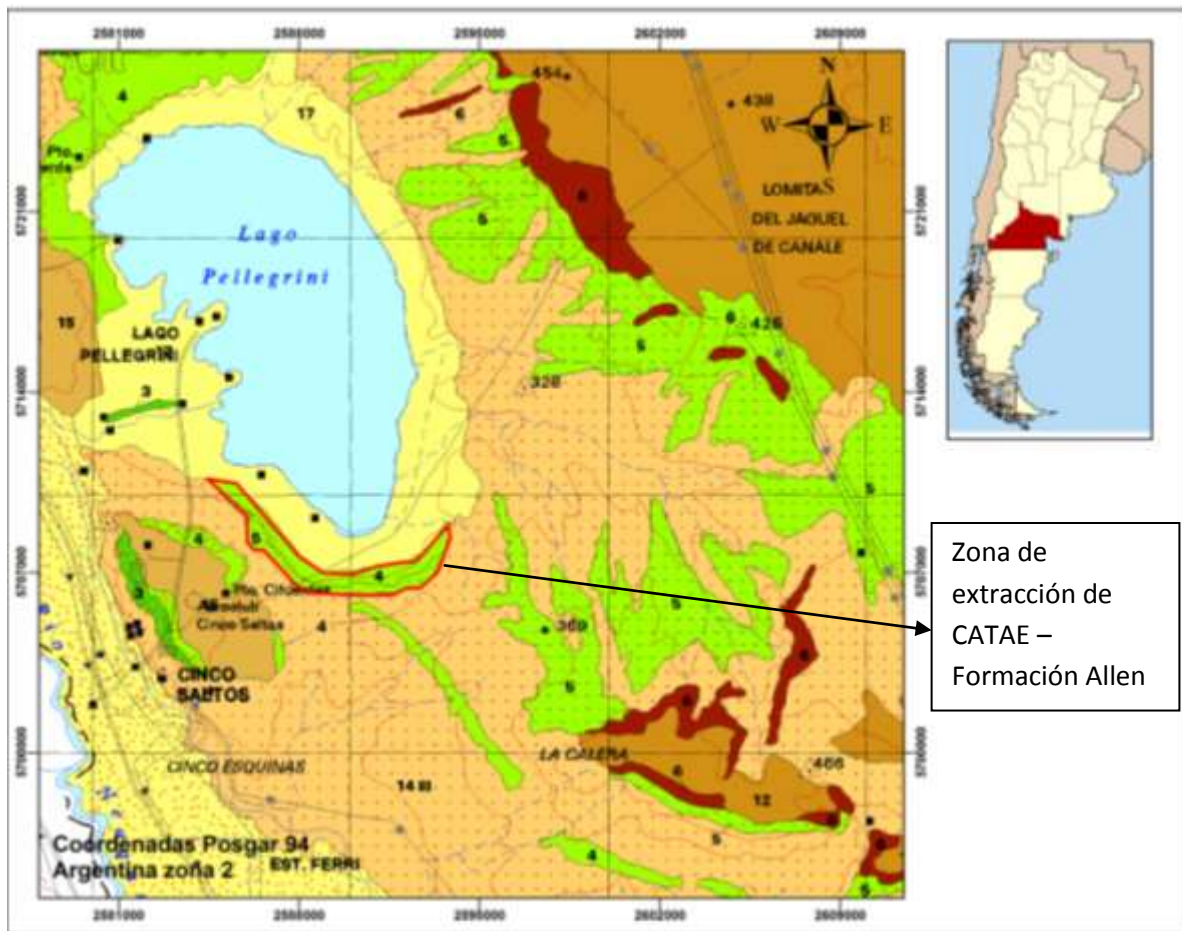


Figura 7: Mapa ubicación Formación Allen - Bossio María Laura – Carta geológica Segemar

El relave ensayado en esta tesis se recolectó durante el muestreo realizado el día 8 de noviembre del 2014 en el tranque perteneciente a MAGSA. En dicha oportunidad, la planta no estaba operando. Se extrajeron muestras de relave (material sólido), de la zona de agua clara y de agua con sedimento en suspensión, además se determinó el pH y conductividad eléctrica *in situ*. A continuación, en la Figura 8, se presentan imágenes de dicho muestreo.



Figura 8: Imágenes obtenidas durante el muestreo al tranque de relaves

## 7.2 Métodos:

### 7.2.1 Separación de la fracción esmectítica o Montmorillonita (MMT) a partir de la CATAE

Partiendo de una suspensión de la bentonita (CATAE) con una granulometría de  $80\mu\text{m}$  y mediante la adición de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (Ditionito de Sodio), a temperatura y pH controlado, se realiza la separación de la montmorillonita (MMT) removiendo minerales cementantes como  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CO}_3^{=}$  (Óxidos de Hierro y Carbonatos) (Bergaya et al., 2006).

**Detalle de la Técnica:** En 200 ml de solución quelante (EDTA 0,05M), se suspenden 4g de CATAE previamente secada a  $65^\circ\text{C}$  durante 48hs, luego se incorporan aproximadamente 2 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , que actúa como agente reductor, en baño termostático a  $40^\circ\text{C}$  y con burbujeo constante de  $\text{N}_2$  (Nitrógeno) (Figura 9).



Foto 10: Agitación - Bossio María Laura, 02/07/2014



Foto 11: Baño termostático - Bossio María Laura, 02/07/2014

Figura 9: Imágenes de ensayos de purificación de Montmorillonita

Transcurridos 45 minutos de burbujeo efectivo, se da por finalizada la reacción. Se traspara la solución cuantitativamente a recipientes de centrífuga de teflón y se centrifuga a 3800 rpm durante 20 minutos, se elimina el sobrenadante y se resuspende el sedimento en agua bidestilada para enjuagarlo 2 o 3 veces hasta remover completamente el ditionito incorporado.

La última suspensión es centrifugada a 800 rpm para separar la fracción arcilla de los gruesos (limo y arena fina). Se descarta el sedimento y reserva el sobrenadante para obtener la MMT purificada, por centrifugación a 3800 rpm (Figura 10). Se descarta el sobrenadante y el sedimento se seca en estufa a 65°C hasta peso constante.

Finalmente, se reduce a polvo en mortero de ágata y se conserva en desecador.



Figura 10: Obtención de MMT purificada luego de centrifugado.

### 7.3 Sorción de Metales Pesados

Para describir el proceso físico / químico entre los metales y la MMT, se utilizará el término sorción, puesto que este abarca las operaciones de adsorción, absorción e intercambio iónico.

Las soluciones metálicas de Cr, Hg y Pb empleadas, fueron preparadas en el laboratorio partiendo de soluciones patrón de calidad espectrométrica marca Merck. Para obtener la concentración deseada (50, 75, 100, 150, 200 y 300 mg/l) han sido evaluadas empleando como agente adsorbente tanto la fracción <math><2\mu\text{m}</math> reservada luego de la etapa de purificación (MMT) como la bentonita natural (CATAE).

### 7.3.1 Condiciones de sorción para el ión Cr

Se ajustó el pH de las soluciones metálicas preparadas al valor 3,5 mediante la incorporación (con micropipeta) de HCl o NaOH 1N. A cada solución se incorporó 160 mg de MMT (secada a 65 °C) y se mantuvo en recipiente herméticamente cerrado, a 20°C y agitación constante (120 rpm) por intervalo de 24 hs. Se interrumpió la adsorción por centrifugación a 3600 rpm durante 10 minutos, reservando el sobrenadante para cuantificar la concentración final de Cr en solución ( $C_e$ ) mediante AES-ICP y se reservó el sedimento par el ensayo de desorción en medio ácido.

### 7.3.2 Condiciones de sorción para el ión Hg

Como no se contó con información bibliográfica previa, para evaluar el comportamiento del ión Hg frente a los agentes adsorbentes, se realizaron varios ensayos que se enumeran a continuación:

Técnica 1: con solución de HCl o NaOH 1N, se ajustó a pH 3,5 cada solución de Hg de concentración 50, 75, 100, 150, 200 y 300 mg/l, preparadas a partir de la solución patrón. Se realizó un ensayo con un muestreo en “batch” de las cámaras de reacción herméticamente cerradas y sometidas a agitación constante (120 rpm). Se consideró tiempo inicial de reacción ( $t_0$ ) el instante en el cual se incorporó la bentonita CATAE (160 mg) previamente secada a 65 °C. A intervalos de tiempo predeterminados se tomaron alícuotas de 10 ml cada una, interrumpiendo la sorción de cada alícuota por centrifugación a 3600 rpm por 10 minutos. Se reservó en forma separada el sobrenadante para determinar posteriormente la concentración de Hg remanente en solución mediante AES-ICP, mientras que el sedimento de cada alícuota se reservó en modo aditivo en cajas de Petri, para secar el material en estufa a 65 °C. Finalmente se molió en mortero de ágata y se reservó en recipiente hermético, en desecador, para los ensayos de desorción.

Técnica 2: se ajustó a pH 3,5 dos soluciones de Hg de concentración 50 y 100 mg/l, preparadas a partir de la solución patrón, previamente (con HCl o NaOH 1N). A cada solución se incorporó 160 mg de MMT (previamente seca a 65 °C) y se mantuvo en recipiente herméticamente cerrado, quedando una concentración final de 44 y 98,52 mg/l. Se realizó el ensayo en “batch” manteniendo las cámaras de reacción herméticamente cerradas y con agitación constante (120 rpm) y considerando como tiempo inicial de reacción ( $t_0$ ) el instante en el cual se incorporó la MMT. A intervalos de tiempo predeterminados se tomaron alícuotas de 10 ml cada una, interrumpiendo el proceso de sorción por centrifugación a 3600 rpm por 10 minutos. Se reservó en forma separada el sobrenadante para determinar posteriormente la concentración de metal remanente en solución mediante AES-ICP, mientras que el sedimento de cada alícuota se reservó en modo aditivo en cajas de Petri, para secar el material en estufa a 65 °C. Finalmente se molió en mortero de ágata y se reservó en recipiente hermético, en desecador para las determinaciones posteriores de desorción.

Técnica 3: En este ensayo de sorción de Hg se empleó una suspensión de MMT, se ajustó el pH a 3,5 (con HCl o NaOH 1N) de las soluciones de Hg de concentración 50 y 100 mg/l, preparadas a partir de la solución patrón. Por otro lado, se ajustó el pH a la suspensión de arcilla (que se obtuvo en el primer enjuague efectuado durante la purificación de bentonita) al mismo valor y luego se mezclaron con las distintas soluciones de Hg resultando una concentración final de 44 y 83,33 mg/l. Se realizó el ensayo en “batch” en cámaras de reacción herméticamente cerradas y con agitación constante (120 rpm) considerando como tiempo inicial de reacción ( $t_0$ ) el instante en el cual se ponen en contacto ambas soluciones. A intervalos de tiempo predeterminados se tomaron alícuotas de 10 ml cada una, interrumpiendo la adsorción por centrifugación a 3600 rpm por 10 minutos. Se reservó en forma separada el sobrenadante para determinar posteriormente la concentración de metal en solución mediante AES-ICP, mientras que el sedimento de cada alícuota se reservó en modo aditivo en cajas de Petri, para secar el material en estufa a 65 °C. Finalmente se molió en mortero de ágata y se reservó en recipiente hermético, en desecador para las determinaciones posteriores.



### 7.3.3 Condiciones de sorción para el Pb

Se ajustó el pH de las soluciones de Pb preparadas a concentración de 50 a 300 mg/l al valor 3,5 mediante la incorporación (con micropipeta) de HCl o NaOH 1N. A cada solución se incorporó 160 mg de MMT (previamente secada a 65 °C) y se mantuvo en recipiente herméticamente cerrado, a 20°C y agitación constante (120 rpm) por intervalo de 24 hs. Se interrumpió la sorción por centrifugación a 3600 rpm durante 10 minutos, reservando el sobrenadante para cuantificar la concentración de Pb remanente en solución ( $C_e$ ) mediante AES–ICP y se reservó el sedimento par el ensayo de desorción en medio ácido.

### 7.3.4 Modelos de adsorción

La adsorción se utiliza ampliamente en la eliminación de contaminantes de las aguas residuales. El diseño y funcionamiento de los reactores de procesos, requieren de información sobre los estados de equilibrio, para aplicar modelos de transferencia de masa y cinéticos. Estos modelos permiten predecir el rendimiento de los procesos de adsorción y especificar las condiciones de operación. (Allen et al., 2004)

Los modelos más aplicados para interpretar estos procesos son: isoterma de Langmuir, Isoterma de Freundlich, isoterma de Temkin e isoterma de Dubinin-Radushkevich. Las mismas se describen someramente a continuación:

#### ➤ Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir supone la formación de una monocapa homogénea de adsorción (Gimbert et al., 2008) y está determinada por la ecuación:

$$Q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad \text{Linealizada: (Foo \& Hameed, 2010)} \quad \frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{b Q_0 C_e}$$

Donde:

$Q_e$  es la concentración adsorbida en MMT en mg/g

$C_e$  es la concentración final en el equilibrio en mg/l

$Q_0$  es la constante de Langmuir en mg/g, es la máxima capacidad de cobertura en monocapa en la superficie

$b$  constante de Langmuir en l/mg

➤ Isoterma de Freundlich

Este modelo supone un recubrimiento infinito de la superficie, indicando una adsorción en multicapas (Gimbert et al., 2008) y está determinada por la ecuación:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Linealizada: (Foo \& Hameed, 2010)} \quad \text{Log} Q_e = \text{Log} K_F + \frac{1}{n} \text{Log} C_e$$

Donde:

$Q_e$  es la concentración adsorbida en MMT en mg/g

$C_e$  es la concentración final en el equilibrio en mg/l

$K_F$  es la constante de Freundlich en (mg/g) (l/g)<sup>n</sup> relacionado con la capacidad de adsorción

$n$  es la constante de Freundlich que indica la intensidad de adsorción

➤ Isoterma de Dubinin-Radushkevich

Este modelo supone una superficie heterogénea y se utiliza para determinar si el proceso de adsorción es de naturaleza física o química (Gimbert et al., 2008). Está determinada por la ecuación:

$$Q_e = (q_s) \exp(-k_{ad} \varepsilon^2) \quad \text{Linealizada: (Foo \& Hameed, 2010)} \quad \text{Ln}(Q_e) = \text{Ln}(q_s) - k_{ad} \varepsilon^2$$

$$\varepsilon = RT \text{Ln} \left[ 1 + \frac{1}{C_e} \right]$$

Donde:

$Q_e$  es la concentración adsorbida en MMT en mg/g

$C_e$  es la concentración final en el equilibrio en mg/l

$k_{ad}$  es la constante de Dubinin-Radushkevich en (mol<sup>2</sup>/kJ<sup>2</sup>)

$q_s$  representa la capacidad de saturación teórica (mg/g)

$\varepsilon$  constante de Dubinin-Radushkevich

R es la constante de los gases y equivale a 8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

T es la temperatura en Kelvin

➤ Isoterma de Temkin

Este modelo supone una disminución lineal de la entalpía de adsorción con el recubrimiento debido a interacciones adsorbato-adsorbente y distribución

uniforme de valores de energía hasta un máximo (Gimbert et al., 2008), el mismo está determinado por la ecuación:

$$Q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e \quad \text{Linealizada: (Foo \& Hameed, 2010)} \quad Q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e$$

Donde:

$Q_e$  es la concentración adsorbida en MMT en mg/g

$C_e$  es la concentración final en el equilibrio en mg/l

$A_T$  constante de Temkin de unión de equilibrio (l/g)

$b_T$  constante de Temkin

$R$  es la constante de los gases y equivale a  $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$T$  es la temperatura en Kelvin

## 7.4 Desorción de Metales Pesados

Para determinar la reversibilidad del proceso de sorción para cada metal, se puso en contacto 100 mg del material reservado del ensayo de sorción, con 36 ml de solución de ácido  $\text{HNO}_3$  (0,1 %). La extracción se realizó en cuatro etapas sucesivas (removiendo alícuotas de 9 ml cada una) a intervalos de tiempo específicos (110, 180, 1205 y 2645 minutos respectivamente). En cada caso la desorción se interrumpió por centrifugación a 4000 rpm por 15 minutos, reservando el sobrenadante para su posterior análisis por AES-ICP.

## 7.5 Ensayos al Relave

Durante el muestreo realizado en el tranque de relave de MAGSA, el día 08 de noviembre del 2014, se midió *in situ* la conductividad eléctrica, la temperatura y el pH de la fase acuosa del relave.

En el laboratorio, se implementó distintas técnicas de lavado para desorber los metales pesados que en él se encuentran, a fin de determinar qué estrategia es la más efectiva para recuperar el material sólido a condiciones reutilizables. Al sólido resultante de estos ensayos se los analizó por Difracción de Rx para especificar su composición mineralógica.

#### 7.5.1 Resumen de las técnicas de desorción de metales en relave:

- Lavado de 10 g de material seco con agua bidestilada.
- Lavado de 10 g de material seco con 100 ml de HNO<sub>3</sub> (0,1%, pH 2,6).
- Lavado de 10 g de material seco con 100 ml de HCl (0,1%, pH 2,5).
- Lavado de 10 g de material seco en forma secuencial según la técnica suscripta por Dold (2003), la cual se detalla a continuación.

El lavado secuencial del relave se efectuó en cuatro pasos consecutivos, se partió con 10 g de relave suspendidos en 500 ml de agua bidestilada con agitación continua durante una hora, se filtró con papel Whatman 42, el cual retiene partículas con tamaño superior a 0.7 micrones. En segundo paso, se enjuagó el relave con 100 ml de CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> 1 M (pH 4,5) manteniendo la agitación durante dos horas y finalizando un filtrado con el mismo filtro que en paso anterior. En el tercer paso, se suspendió el filtrado en un litro de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0,2 M (pH 3) y se mantuvo en agitación una hora en oscuridad total (protegiendo el recipiente con papel aluminio). En el cuarto paso, la solución del tercer paso, se termostató durante dos horas a 80°C para luego finalizar con el filtrado con papel de filtro (Dold, 2003).

#### 7.5.2 Difracción de Rx

Se utilizó espectrometría de Difracción de Rayos X (DRX) para determinar la composición de especies minerales cristalinas amorfas. El análisis del difractograma se realizó por comparación de las posiciones relativas de los picos y los valores de intensidad contra la información disponible en la base de datos de minerales de referencia del Centro Internacional de Datos de Difracción. La reducción de datos y el análisis de búsqueda/coincidencia fueron efectuados con el paquete de software JADE.

## 8. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Para todos los gráficos que se exponen de los ensayos de sorción realizados,  $Q_e$  refiere a la cantidad del adsorbato retenido en el adsorbente en el equilibrio (mg/g),  $C_e$  refiere a la concentración en equilibrio (mg/L) y  $C_o$  es la concentración inicial (mg/L).

### 8.1 Sorción de Metales

#### 8.1.1 Sorción de Cr

Cabe recordar que a pH 3,5 el Cr en solución acuosa se encuentra presente en diferentes proporciones variables en cuatro formas iónicas:  $Cr^{3+}$ ,  $Cr(OH)^{2+}$ ,  $Cr_2(OH)_2^{4+}$  y  $Cr_3(OH)_4^{5+}$  (Baes & Mesmer, 1976).

El ensayo de Cr sobre CATAE, se realizó partiendo de una concentración inicial de 50 mg/L para comparar el porcentaje de efectividad con la sorción del Cr sobre MMT.

En la Tabla 7, se presentan los resultados obtenidos de los ensayos de sorción realizados tanto en CATAE como en MMT:

Tabla 7: Resultado obtenido en ensayo de sorción de Cr

| Material    | $C_o$ (mg/L) | $C_e$ (mg/L) | % Cr Retenido |
|-------------|--------------|--------------|---------------|
| Sobre CATAE | 50           | 14           | 72            |
| Sobre MMT   | 50           | 9,3          | 81            |
|             | 75           | 31,9         | 57            |
|             | 100          | 48,1         | 52            |
|             | 150          | 94,9         | 37            |
|             | 200          | 139,6        | 30            |
|             | 300          | 220,9        | 26            |

En la Figura 11, se expone la evolución en el tiempo de sorción de Cr sobre la CATAE a pH 3,5.

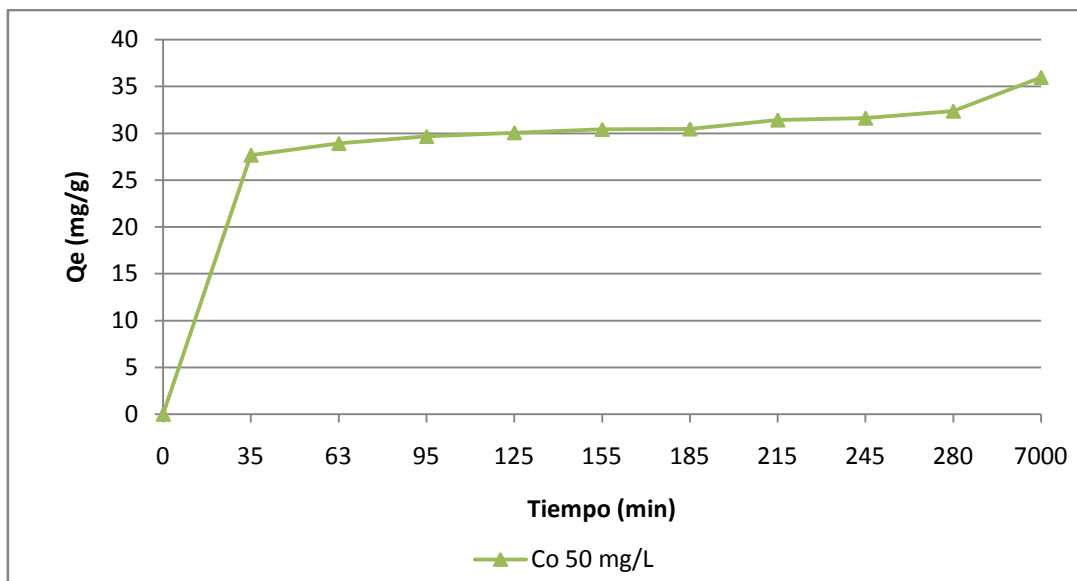


Figura 11: Sorción de Cr sobre CATAE a pH 3,5

En la Figura 12 se presentan los valores obtenidos para la sorción de Cr, sobre MMT a pH 3,5 para soluciones con concentración inicial de 50 a 300 mg/L.

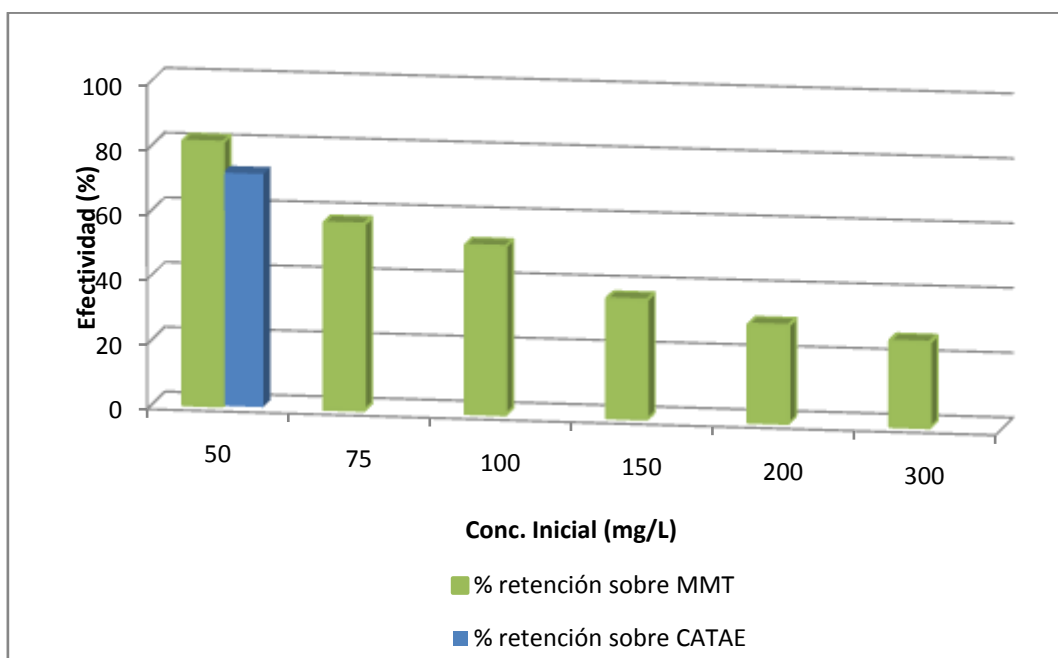


Figura 12: Efectividad en sorción de Cr a pH 3,5 sobre MMT

Al valor de pH ensayado, todas las especies iónicas del Cr forman complejos de esfera externa y para adsorberse sobre la superficie basal de la MMT

tenderán a perder una molécula de H<sub>2</sub>O de la segunda capa de hidratación, sin llegar a formar un enlace directo con el metal.

Del análisis de la gráfica se desprende que la efectividad de la sorción disminuye al aumentar la concentración inicial del Cr, esto puede deberse a que se saturan los sitios activos de la superficie basal de la MMT (0,466 Eq/Fu), no pudiendo adsorberse más moléculas de Cr sobre ella (Silva, 2013).

Como se puede observar al comparar la efectividad de sorción entre CATAE y MMT, en concentración inicial de mg/L, la MMT presenta una mayor efectividad en la retención del Cr.

### 8.1.2 Sorción de Hg

El Hg en solución acuosa, a pH 3,5 presenta las siguientes formas iónicas hidratadas: Hg<sup>2+</sup>, Hg(OH)<sup>+</sup>, Hg<sub>2</sub>(OH)<sup>3+</sup>, Hg<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub><sup>3+</sup> (Baes & Mesmer, 1976).

En la Figura 13 se representa la evolución en el tiempo del proceso de sorción de Hg sobre la CATAE, para soluciones de concentración inicial desde 50 a 300 mg/l.

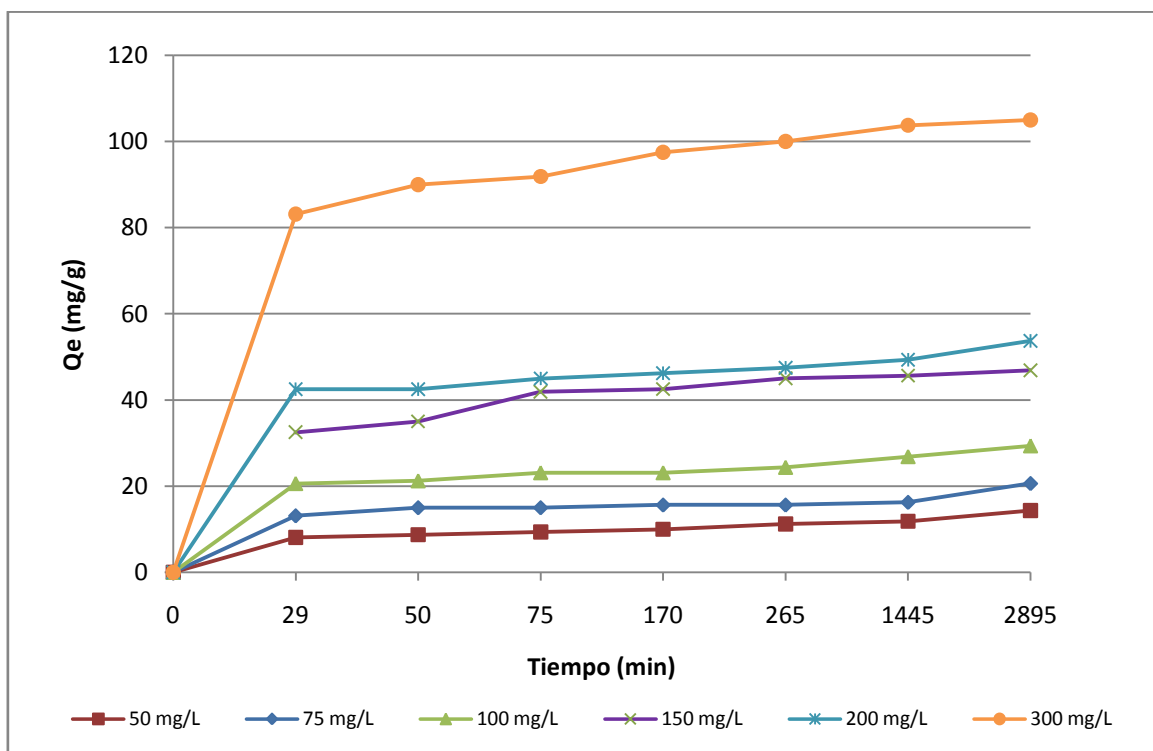


Figura 13: Sorción de Hg sobre CATAE a pH 3,5.

Tabla 8: Tabla comparativa de factores de regresión para un ajuste lineal y cuadrático

| $C_0$ (mg/L) | $R^2$ lineal | $R^2$ cuadrática |
|--------------|--------------|------------------|
| 50           | 0.775        | 0.838            |
| 150          | 0.639        | 0.870            |
| 300          | 0.539        | 0.789            |

El factor de regresión ( $R^2$ ) varía en función a la concentración inicial ( $C_0$ ) de la solución ensayada, alcanzando un valor máximo a 150 mg/L. Cabe recordar que este metal tiende a formar dímeros, en superficie, a estos rangos de concentración. Como se observa en la Tabla 8 expuesta, a valores intermedios de  $C_0$  la regresión lineal no es tan satisfactoria ( $R^2$  0,639) pero alcanza valores semejantes a las restantes soluciones con un ajuste poligonal cuadrático, lo que justifica un proceso en dos etapas, la adsorción de un primer ión Hg y la posterior dimerización al aproximarse a la superficie un segundo ión. A concentraciones inferiores el Hg ajusta bien al modelo de Langmuir.

La efectividad en la sorción del Hg sobre CATAE se presenta en la Figura 14.

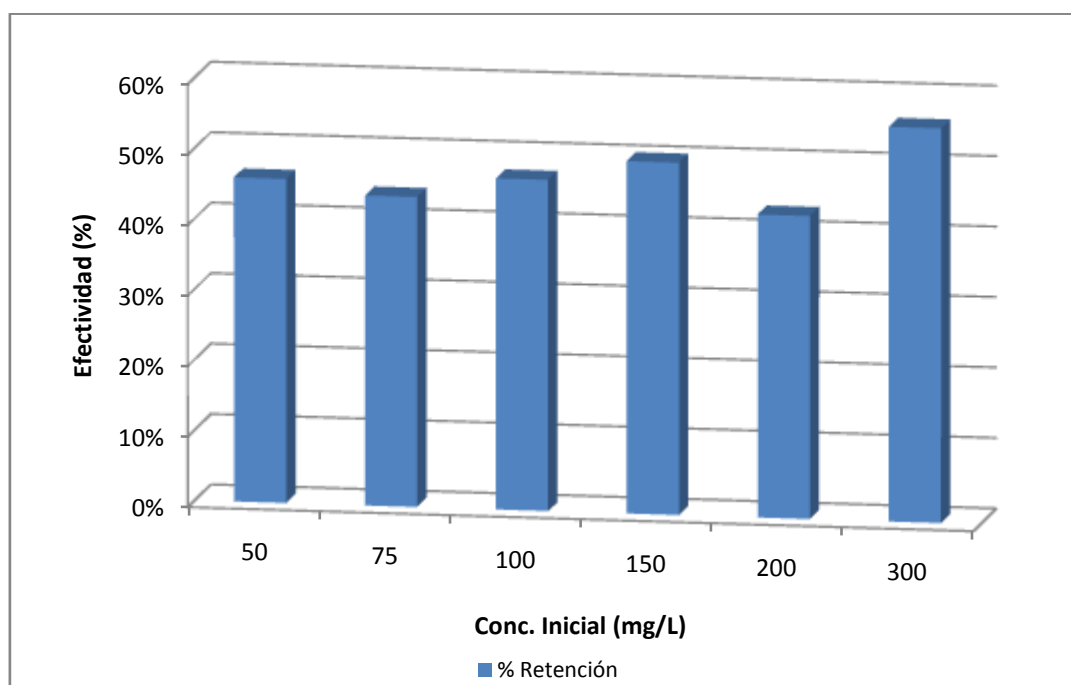


Figura 14: Efectividad en sorción de Hg sobre CATAE a pH 3,5.



Como puede observarse la retención de Hg sobre CATAE no decae al aumentar la concentración del mismo, esto puede deberse a que el Hg inicialmente es retenido con su esfera de hidratación, luego va a ir perdiendo esas moléculas de H<sub>2</sub>O para formar dímeros (Brigatti et al., 2005).

El proceso de sorción de Hg empleando una suspensión de MMT previamente estabilizada versus la incorporación del adsorbente en polvo al iniciar la reacción se representa en la Figura 15 en función al tiempo.

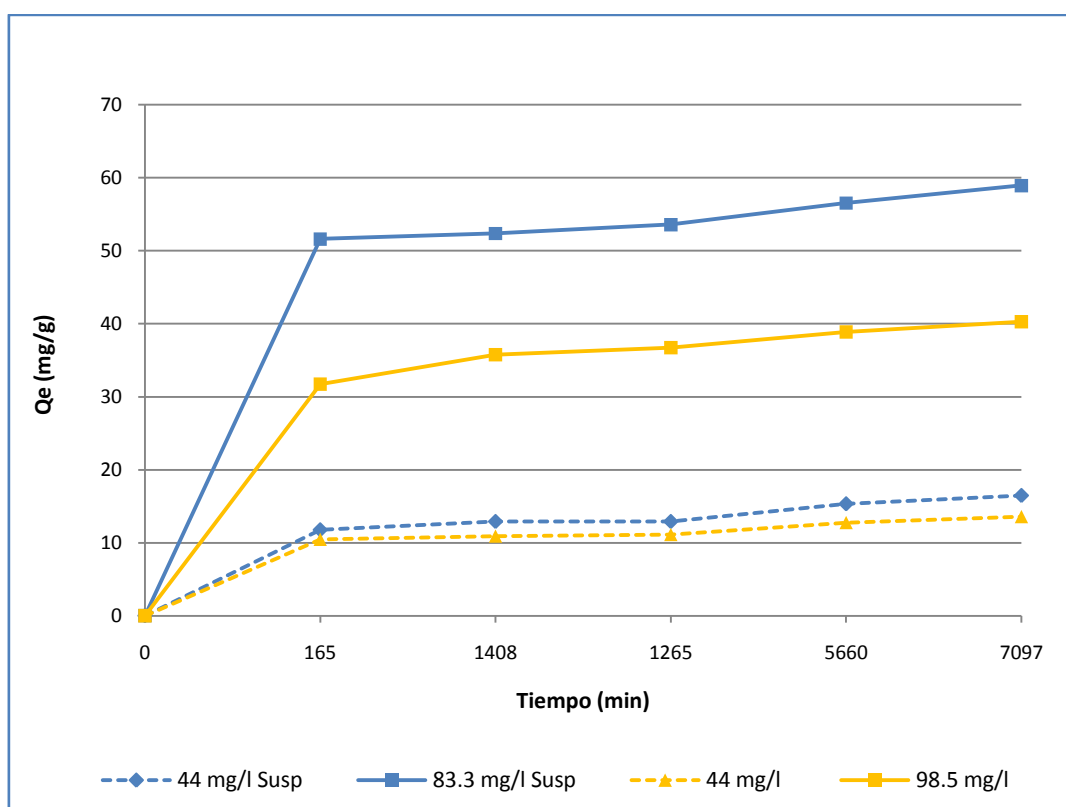


Figura 15: Sorción de Hg sobre MMT, incorporando el adsorbente en suspensión o seco al momento de iniciar la reacción, a pH 3,5

Poner en contacto la solución iónica con la suspensión previamente estabilizada de arcilla mejora el proceso de sorción, esto se evidencia en los resultados obtenidos y expuestos en la Figura 15, lo cual se refleja también en la gráfica de barras de la Figura 16 donde se representa el porcentaje de efectividad:

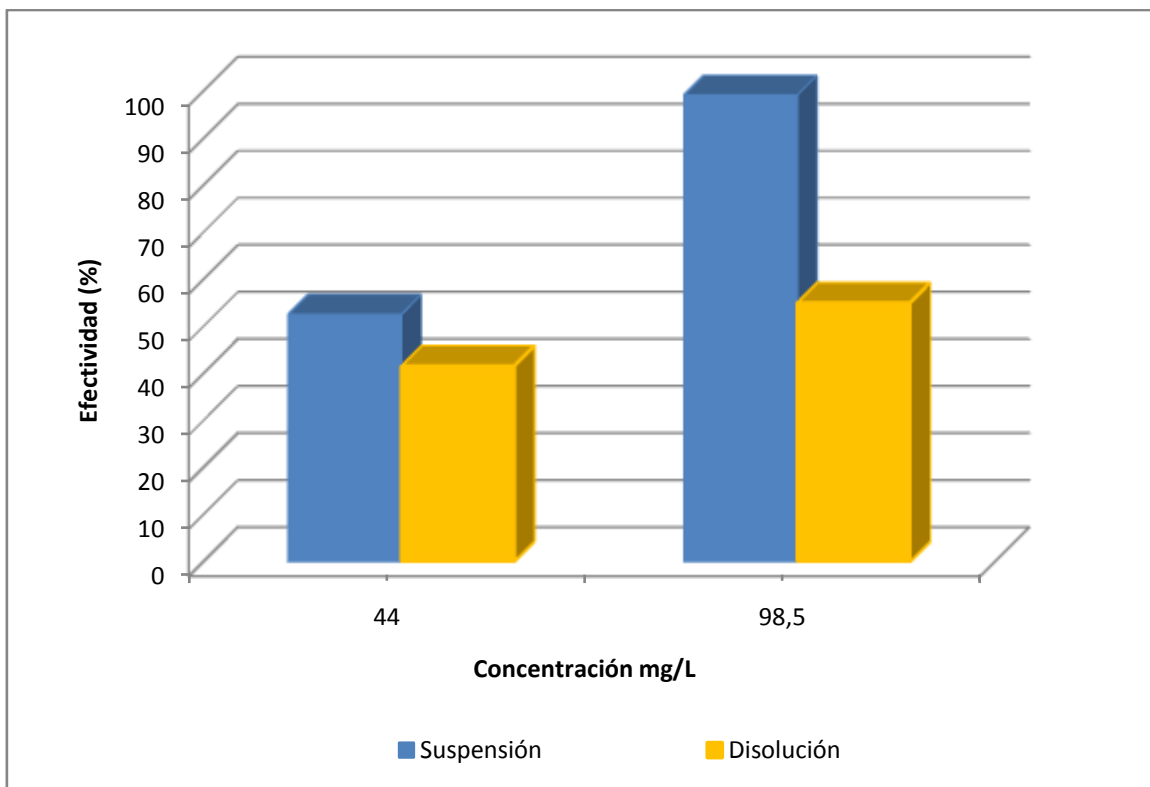


Figura 16: Efectividad en sorción Hg en MMT a pH 3,5

### 8.1.3 Sorción de Pb

El Pb en solución acuosa, a pH 3,5, que fue el valor utilizado en los ensayos, presenta las siguientes formas hidratadas:  $Pb^{2+}$ ,  $[Pb_2OH]^{3+}$  (Baes & Mesmer, 1976).

En la Figura 17 se representa la evolución en el tiempo del proceso de sorción para una solución conteniendo mg/L de Pb a pH 3,5, a la cual se adicionó la bentonita (CATAE). La evolución de la curva deja entrever dos regiones diferentes.

En las primeras tres horas del proceso la adsorción es gradual lo que se refleja en una pendiente suave, posiblemente asociada a la retención de la especie con mayor movilidad ( $Pb^{2+}$ ). En la segunda región la evolución tiene una pendiente mucho mayor y está asociada a la inmovilización sobre la superficie basal de la arcilla de las especies iónicas polivalentes ( $[Pb_2OH]^{3+}$ ).

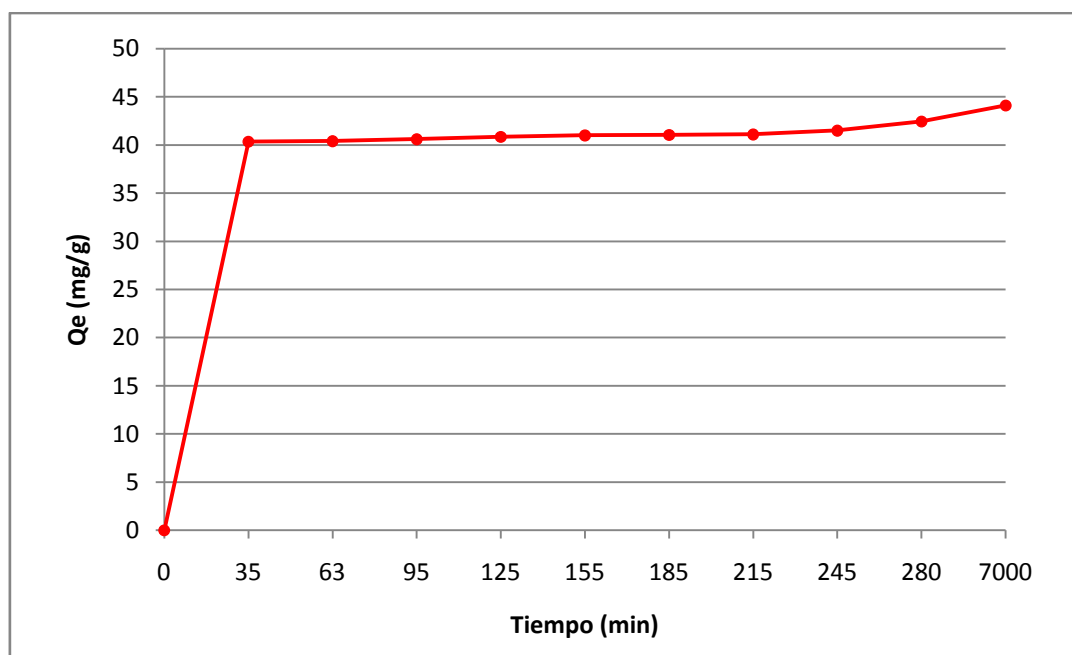


Figura 17: Sorción de Pb sobre CATAE a pH 3,5 para una solución de concentración inicial de 50 mg/L

Por su geometría espacial, el Pb llega más tarde a la partícula arcillosa. Por otra parte cabe recordar la presencia de oxohidróxidos de Fe (como goetita) asociadas a la arcilla que también presentan defectos en la estructura cristalina donde puede retenerse el Pb.

En la Figura 18 se representa la evolución en el tiempo del proceso de sorción de Pb sobre la MMT, para soluciones con concentración inicial del metal desde 50 a 300 mg/L.

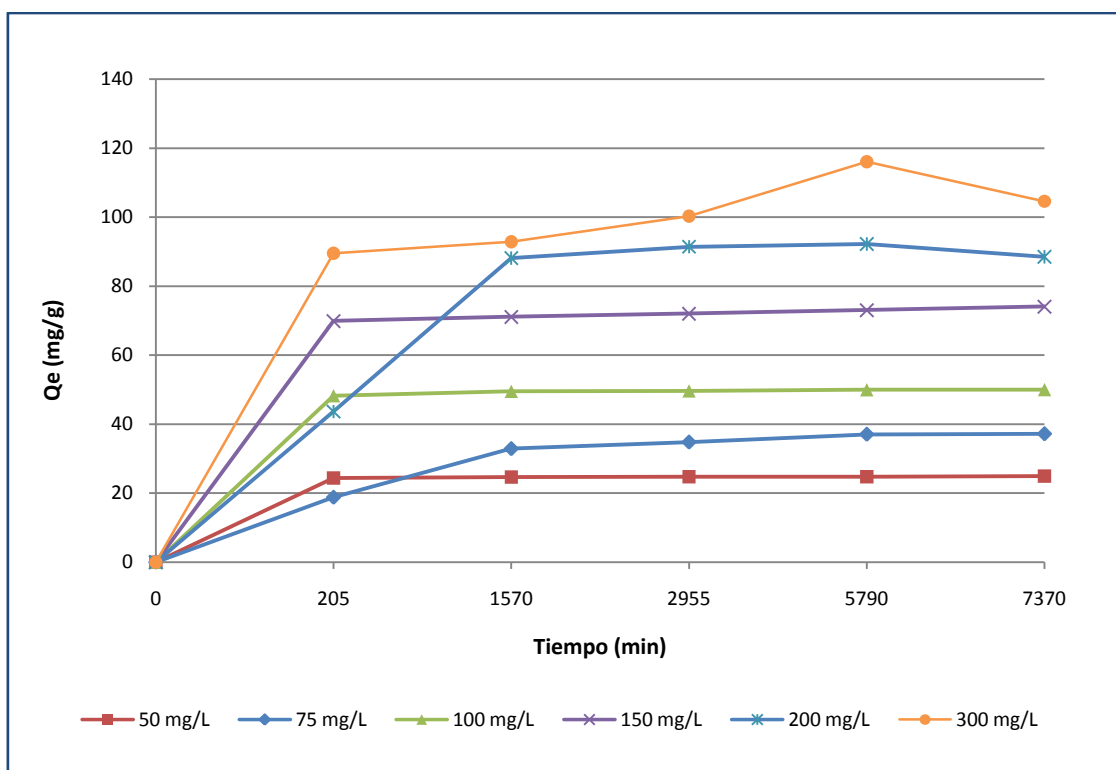


Figura 18: Sorción de Pb sobre MMT pH 3,5.

En base a los resultados, se observa, que el proceso de sorción del Pb responde a un comportamiento lineal a bajas concentraciones, no presentando mayores variaciones en el tiempo. A concentraciones elevadas, se observa un comportamiento diferente, con una caída considerable en la regresión lineal.

A continuación, en la Tabla 9, se exponen resultados de la regresión lineal para las concentraciones ensayadas de 150 y 300mg/L.

Tabla 9: Representación de factor de regresión lineal para 150 y 300 mg/L

| C <sub>o</sub> (mg/L) | R <sup>2</sup> lineal |
|-----------------------|-----------------------|
| 150                   | 0.998                 |
| 300                   | 0.649                 |

Este comportamiento se puede justificar, en parte porque a concentraciones superiores comienza a predominar la especie polinuclear y de no existir impedimento estérico en la superficie del adsorbente, se retendrán en cada

reacción de sustitución, dos átomos de Pb. Por otra parte, el Pb no es un metal de transición, pertenece al sexto período de la tabla periódica, por lo que la nube de electrones de valencia se encuentran significativamente alejada del núcleo. Esto justifica la labilidad de las fuerzas atractivas entre el metal y las moléculas de agua de su esfera de hidratación, lo cual concuerda con procesos de quimisorción sobre la superficie basal de la arcilla, comportamientos semejantes han sido reportados por Zhang & Hou, (2008); Hamidpour et al., (2011); entre otros.

En la Figura 19 se representa el porcentaje de efectividad en la sorción de Pb sobre MMT.

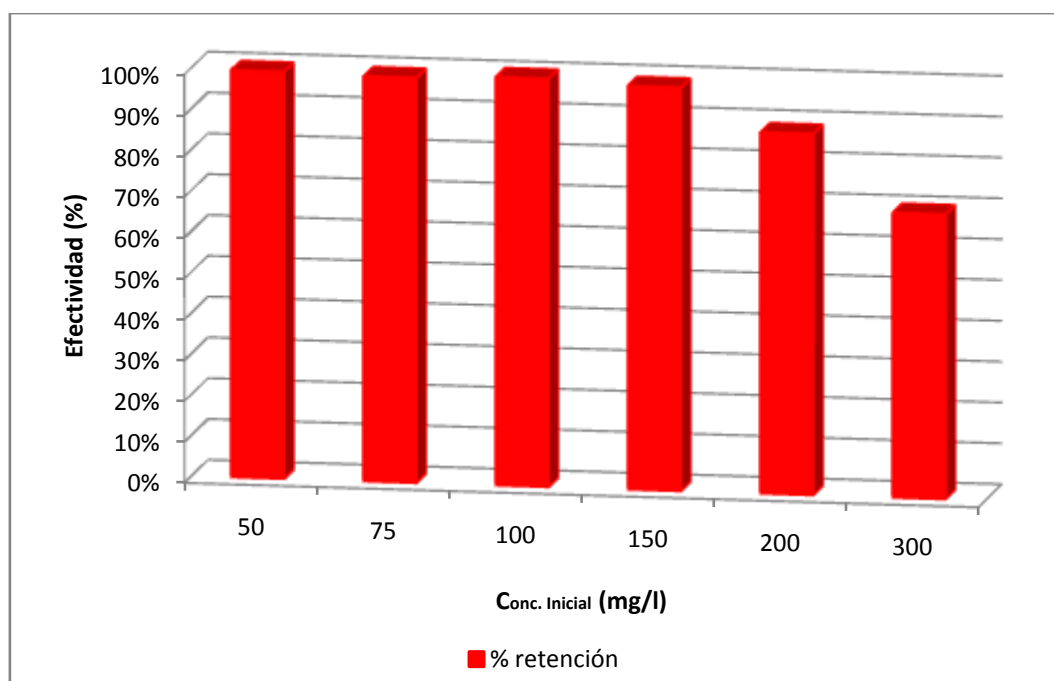


Figura 19: Efectividad del proceso de sorción de Pb sobre MMT a pH 3,5.

Como se mencionara anteriormente a concentraciones cercanas o superiores a 200 mg/l las especies polinucleares del  $Pb^{2+}$  son más frecuentes y aunque la superficie basal de la arcilla tiene una elevada densidad de sitios activos, no todos pueden ser ocupados por los complejos polinucleares hidratados por razones estéricas, de allí que se observe una disminución en el porcentaje de efectividad de adsorción global.

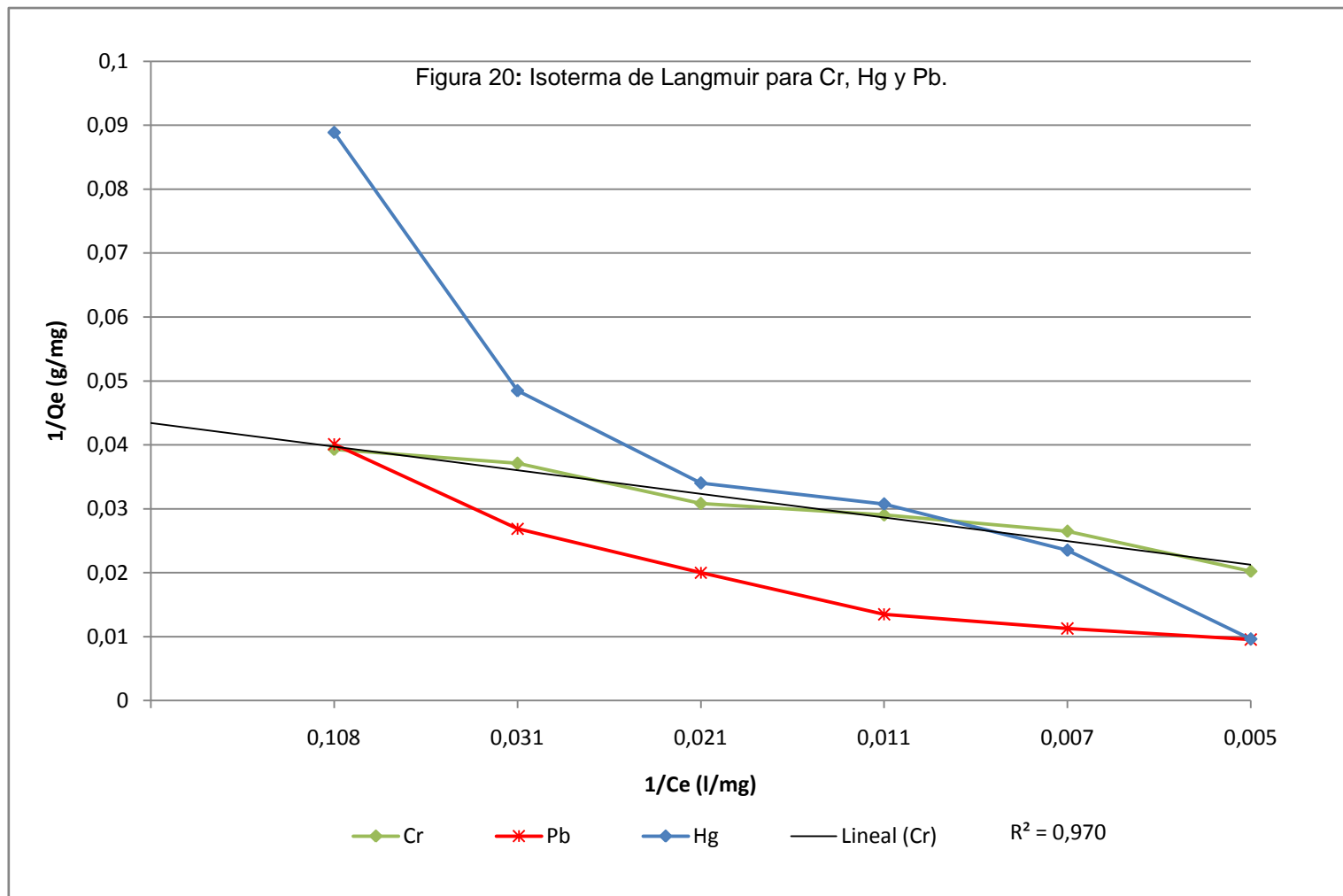
## 8.2 Modelos de adsorción

En la Tabla 10 se resumen los parámetros correspondientes y los factores de regresión para los modelos de Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Langmuir y Temkin, aplicados a los ensayos de adsorción de Cr, Hg y Pb. Mientras que en las Figuras 20, 21 y 22 se representan las isotermas de Langmuir, Dubinin-Radushkevich y Temkin.

Tabla 10: Parámetros de Isotermas para Cr, Hg y Pb.

| Metales              |                | Cr      | Hg      | Pb       |
|----------------------|----------------|---------|---------|----------|
| Modelo Isoterma      | Parámetro      | Valores | Valores | Valores  |
| Freundlich           | KF             | 21,630  | 9,630   | 1,340    |
|                      | N              | 18,350  | 6,070   | 0,845    |
|                      | R <sup>2</sup> | 0,949   | 0,980   | 0,975    |
| Dubinin-Radushkevich | Qs             | 1,130   | 9,630   | 1,340    |
|                      | Kad            | -3,070  | -0,379  | -2,720   |
|                      | R <sup>2</sup> | 0,945   | 0,980   | 0,975    |
| Langmuir             | Q <sub>0</sub> | 23,040  | 13,550  | 21,410   |
|                      | B              | -11,730 | -6,420  | -7,910   |
|                      | R <sup>2</sup> | 0,971   | 0,937   | 0,894    |
| Temkin               | bT             | 552,350 | 149,650 | -223,990 |
|                      | AT             | 73,520  | 0,480   | 4,540    |
|                      | R <sup>2</sup> | 0,903   | 0,851   | 0,991    |

A continuación, en cada gráfica, se representa la evolución del Cr en verde, la del Hg en celeste y la del Pb en rojo, representando a: Q<sub>e</sub> que es la cantidad del adsorbato retenido en el adsorbente en el equilibrio (mg/g), C<sub>e</sub> que es la concentración en equilibrio (mg/L) y  $\epsilon^2$  que es la constante de la isoterma de Dubinin-Radushkevich según corresponda en cada figura.



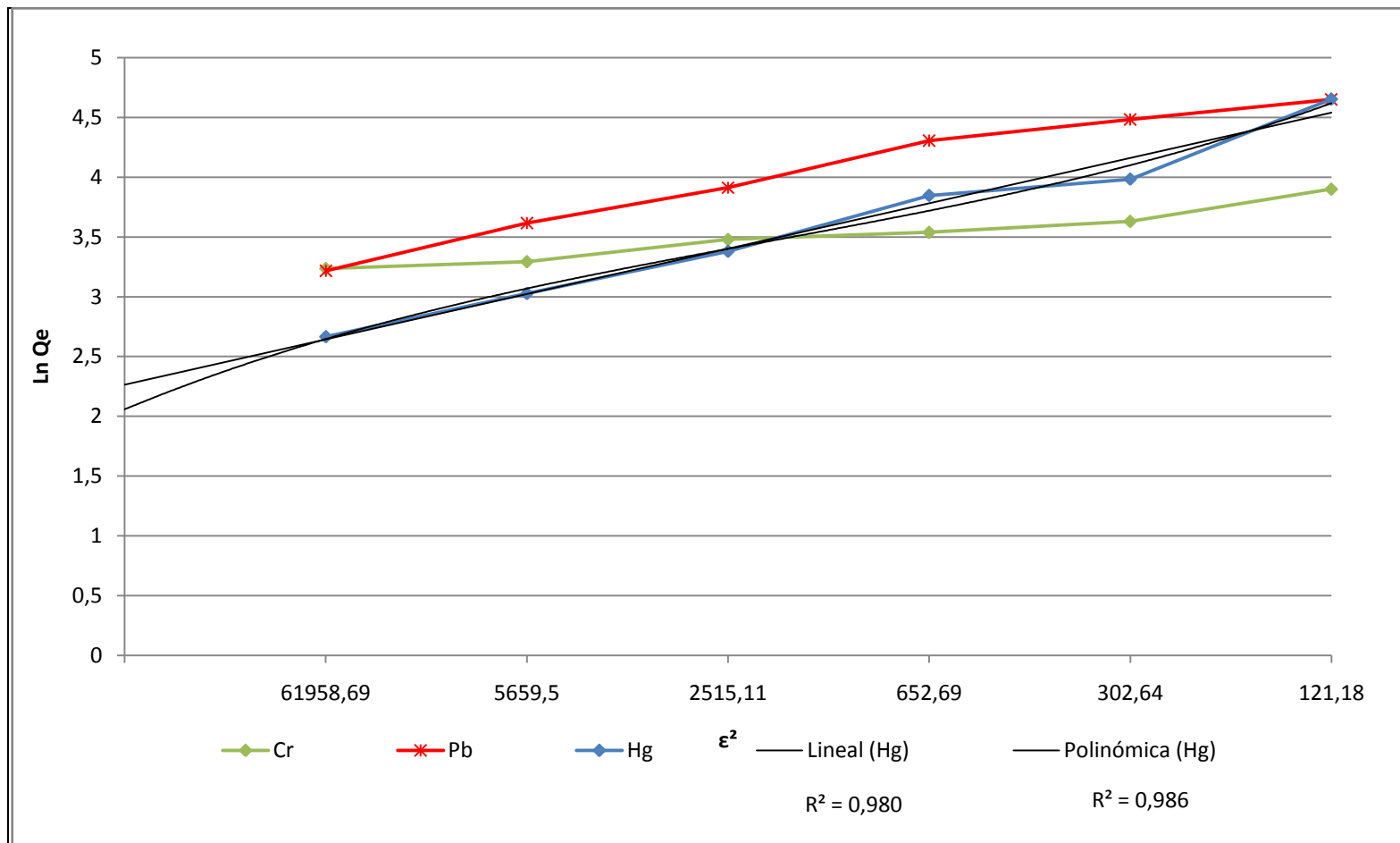


Figura 21: Isotherma de Dubinin-Radushkevich para Cr, Hg y Pb.



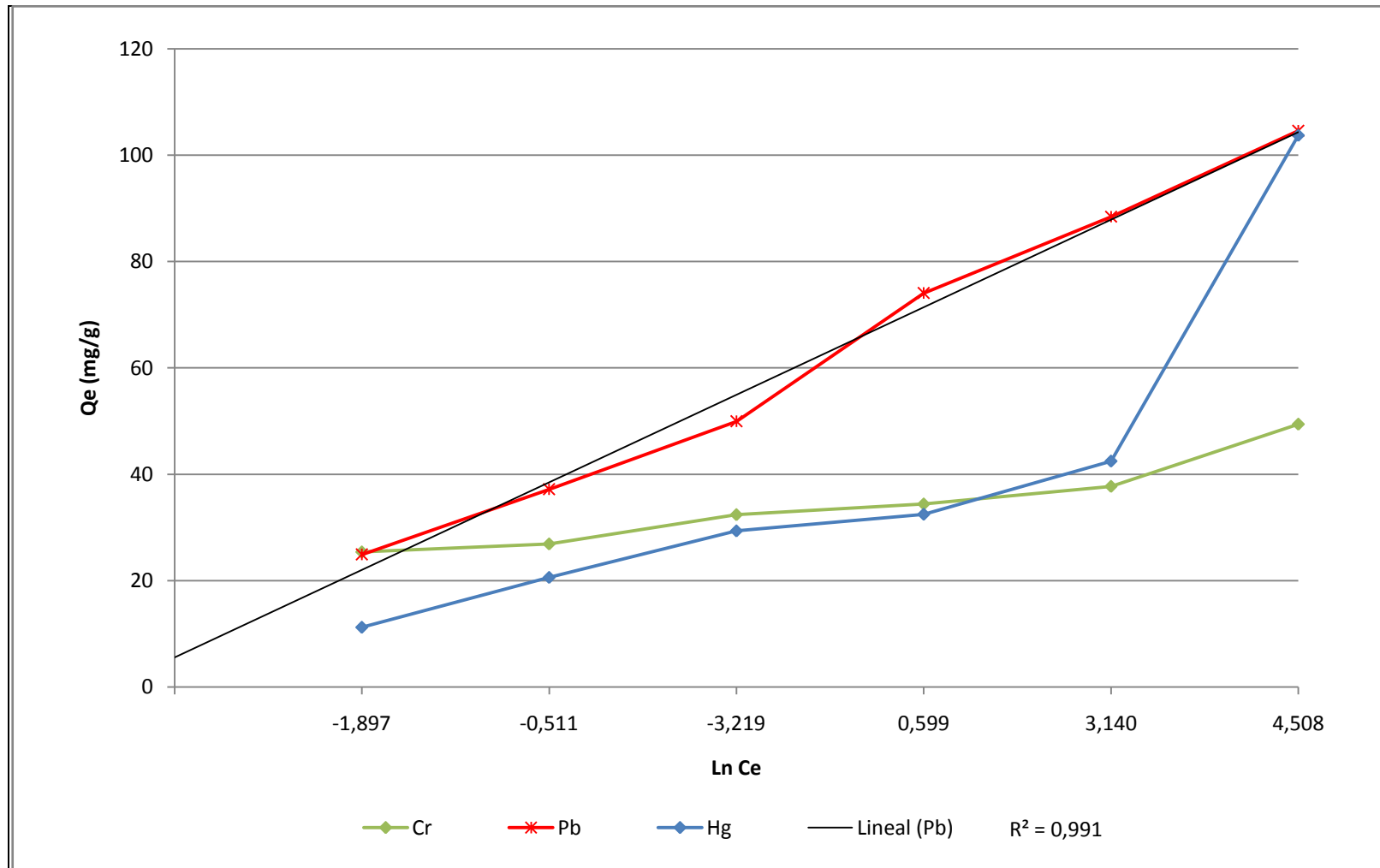


Figura 22: Isotherma de Temkin para Cr, Hg y Pb.

El grado de hidratación de un ion metálico depende de un conjunto de factores, donde el tamaño y la densidad de carga son preponderantes. Aquellos iones con elevada densidad de carga ejercen una influencia significativa en la difusión de las moléculas de la segunda esfera coordinación. La entalpía de hidratación ( $\Delta H_{hid}$ ), no es tan determinante en el número de especies coordinadas como la relación  $Z^2/r_{eff}$ , donde  $Z$  representa la carga iónica y  $r_{eff}$  es el radio iónico efectivo del catión hidratado ( $M^{n+}-OH_2$ ). Esta relación está sutilmente reflejada en la tendencia que muestran las entalpías de hidratación, las cuales resultan más exotérmicas a tamaños pequeños y densidades de carga mayores.

De los metales en estudio, el Cr presenta un ión metálico fuerte ( $Cr^{3+}$ ) con el menor radio iónico (62 pm y  $\Delta H_{hid}$  -4402 KJ/mol) y la mayor densidad de carga, el Hg por el contrario forma cationes considerados blandos ( $Hg^{2+}$  y  $Hg_2^{+2}$ ), finalmente el Pb presenta iones con un comportamiento intermedio. Para los dos últimos metales es calóricamente más fácil perder algunas moléculas de agua de la esfera de hidratación para reaccionar con el sitio activo en la superficie del adsorbente.

Este comportamiento diferenciado de los iones metálicos en estudio se ve reflejado en los ajustes con los diferentes modelos de adsorción. Así el Cr forma una monocapa homogénea sobre la superficie de la MMT como asume el modelo de Langmuir.

La superficie basal de la MMT se comporta como una base débil por ello se adsorbe una capa inicial de  $Hg^{2+}$  sobre la cual un segundo ion formará el dímero. Este proceso en dos etapas refleja la existencia de sitios de adsorción con comportamiento diferenciado, de allí que los modelos de Freundlich y Dubinin-Radushkevich que suponen un comportamiento heterogéneo presenten el mejor ajuste para el Hg.

Respecto al Pb, el mejor ajuste se dió con el modelo de Temkin, el cual considera los efectos de algunas interacciones adsorbato / adsorbente indirectas que suponen una disminución lineal de la entalpía de adsorción a medida que avanza el recubrimiento de la superficie. Hay dos especies iónicas

de Pb que interactúan en forma diferenciada ( $Pb^{2+}$  y  $[Pb_2OH]^{3+}$ ) y esto se refleja en el ajuste al modelo de Temkin.

### 8.3 Desorción de Metales

La desorción de los metales de la arcilla resulta de extrema relevancia, ya que afectan el transporte, destino y disponibilidad de los iones metálicos en suelos, sedimentos y entornos asociados. Por otra parte, si los iones metálicos adsorbidos se pueden desorber del mineral arcilloso, se reduce la peligrosidad del residuo sólido a disponer en forma definitiva y al mismo tiempo es posible recuperar selectivamente los diferentes iones metálicos, los cuales pueden ser reutilizado como materia prima en otra industria, con lo cual, no solo se reducen los desechos contaminantes, sino que se reduce la tasa de extracción en otro sitio.

#### 8.3.1 Desorción de los iones metálicos

En la Figura 23 se exponen los resultados obtenidos en el ensayo de desorción de los metales estudiados en una sola etapa (S) y en etapas sucesivas (M) para comparar la efectividad en la desorción de cada uno de ellos.

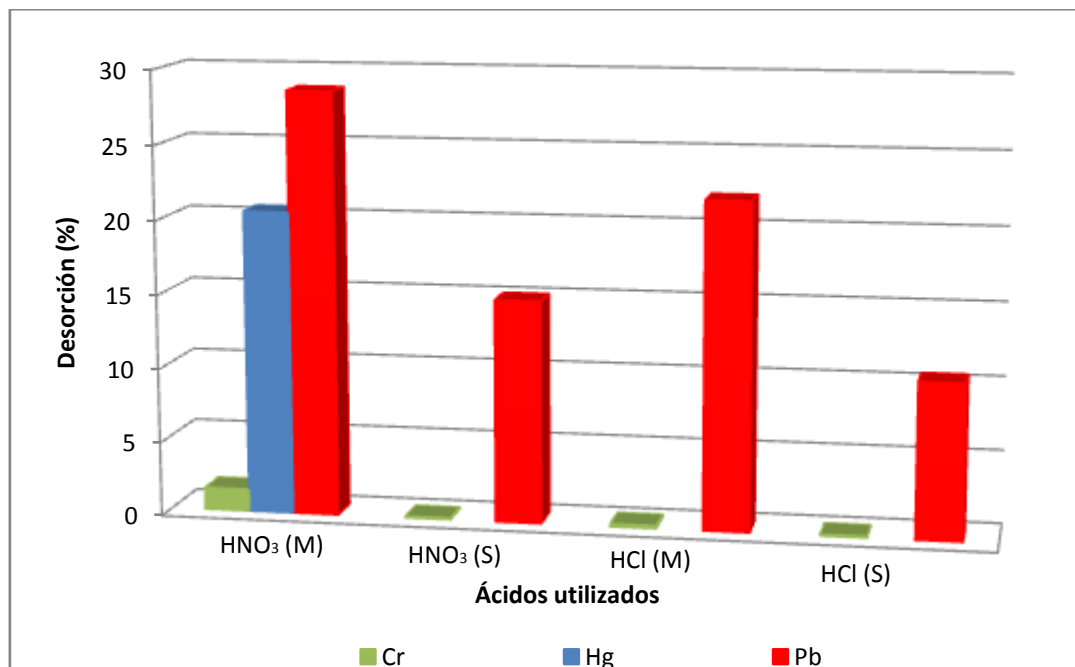


Figura 23: Efectividad de desorción con HNO<sub>3</sub> y HCl en etapas sucesivas (M) o una (S).

De los tres iones metálicos ensayados el Cr fue el más fuertemente retenido, lográndose recuperar, como máximo el 2 % del total adsorbido, por lo que se

debería destruir la arcilla para la recuperación total del metal adsorbido, esto se considera factible ya que ha sido reportado que la misma se destruye a un pH inferior a 2,5 (Silva, 2013) y los costos de este agente adsorbente son muy bajos.

Como puede observarse, en el caso del Hg, la efectividad de la desorción fue baja (20 %), esto puede deberse a la fuerte interacción de enlaces que no permite la liberación del Hg a ese pH, por lo que la alternativa para tener una mayor efectividad sería la destrucción de la arcilla como ya se expuso.

Cabe destacar que en el caso del Hg, no se realizó la extracción con HCl, esto se justifica por el hecho de que está probado que el mismo forma sales insolubles con el Cl<sup>-</sup>, por lo que no se detectaría al analizar el sobrenadante, lo cual nos podría haber llevado a conclusiones erróneas (Jing et al., 2007).

En el caso del Pb puede observarse que la efectividad es algo más alta que con los otros metales ensayados, siendo la modalidad de extracción más efectiva la que emplea ácido HNO<sub>3</sub> en etapas sucesivas.

La desorción con HNO<sub>3</sub> (0,1%) resultó ser más efectiva que con HCl (0,1%) en los dos metales ensayados con ambos ácidos. La desorción en tres etapas sucesivas resultó más efectiva que la desorción simple, llegando, en el caso del Cr a triplicar la cantidad de ion metálico removido de la superficie, para igual tiempo de contacto y tipo de solución extractante.

## **8.4 Tratamiento de Relave**

### **8.4.1 Resultados de análisis realizados al relave**

A continuación, en la Tabla 11, se presentan los parámetros relevados *in situ* a la fase acuosa del relave, durante el muestreo realizado el día 08 de noviembre de 2014.

Como era de esperar el pH de la solución es básico, debido principalmente a los agregados de cal para favorecer la formación del floc, previo al proceso de flotación. Para la temperatura registrada, la conductividad eléctrica de la

solución indica una salinidad media a alta, lo que a nivel molecular significa una abundancia de especies iónicas en solución.

Tabla 11: Determinaciones in situ en tranque de relave.

| Parámetro     | Resultado    |
|---------------|--------------|
| pH            | 8,74         |
| Conductividad | 1480 $\mu$ S |
| Temperatura   | 24,4 °C      |

En la fase acuosa del relave no se detectó la presencia de metales pesados, aunque se saben presentes por análisis realizados por MAGSA. Esto puede deberse a que, la planta lleva un par de días sin operar al momento del muestreo; por lo que el relave llevaba un tiempo en depósito con presencia de agua, siendo estas condiciones favorables para la lixiviación de los metales allí contenidos.

Los resultados de los ensayos de difracción de Rx realizados a la fracción sólida del relave muestreado en el tranque de MAGSA se presentan en la Figura 24. Cabe recordar que para todas las muestras se obtuvo el espectro de difracción del material natural, glicolado y calcinado, aunque en la Figura 24 sólo se comparan los espectros al estado natural con los diferentes tratamientos de lavado ensayados.

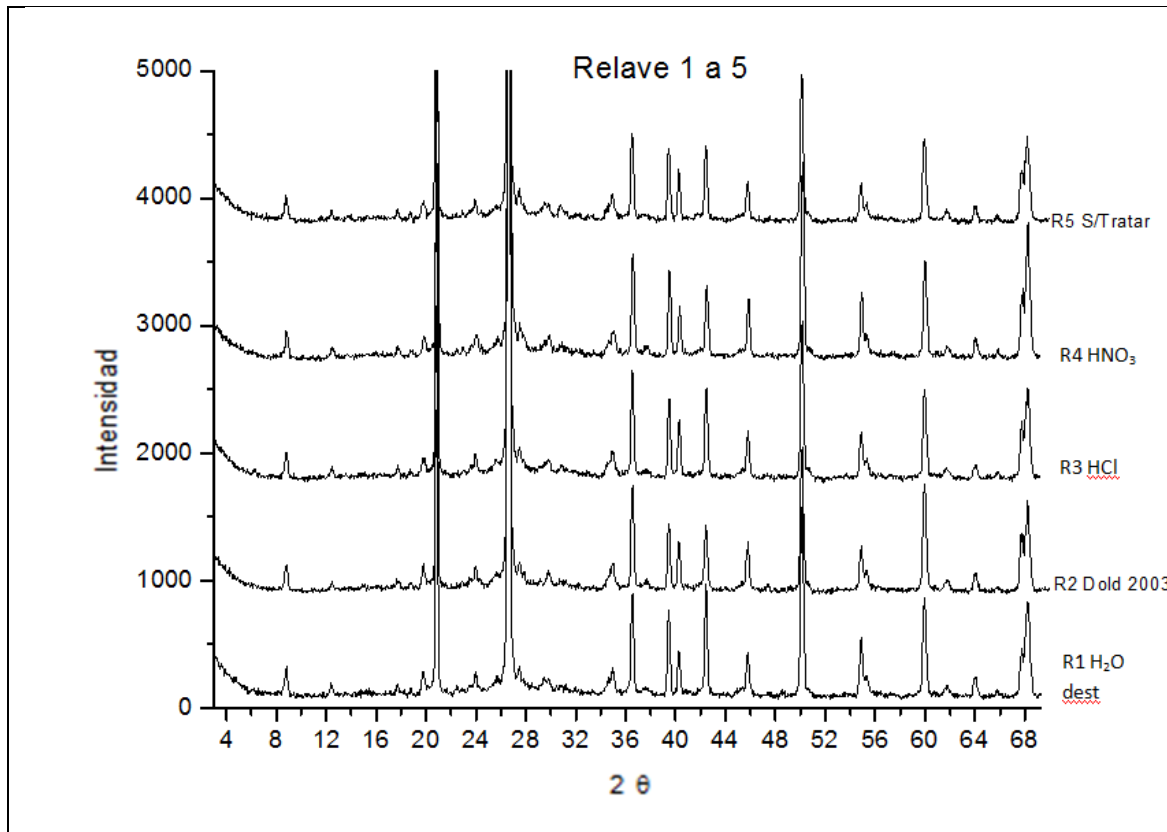


Figura 24: Resultados de la difracción de Rx

Comparativamente no se aprecian marcadas diferencias entre los distintos espectros a valores bajos de  $2\theta$ ; no obstante, la zona por encima de 55 evidencia mayor definición en sus picos para el tratamiento con HNO<sub>3</sub>, lo cual indica que el material resultante se obtiene con mayor grado de pureza cristalográfica.

En las Figuras 25 y 26, se exponen los resultados de los espectros de difracción para dos de las técnicas de remoción ensayadas en el presente trabajo.

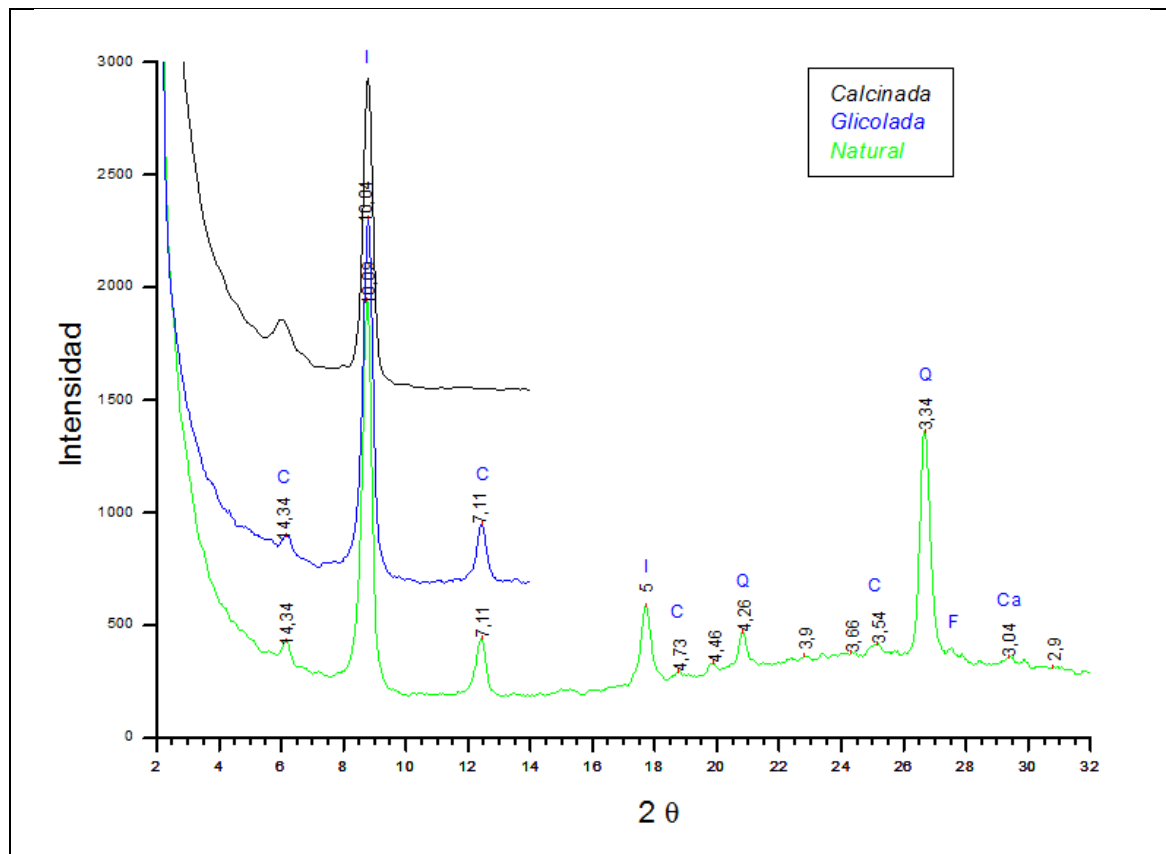


Figura 25: Espectros de DRX del material de relave resultante de la cuarta etapa de lavado, según Dold 2003.

Los resultados dejan ver que la composición cristalográfica del material de relave es mayormente Cuarzo (Q) e Illita (I), acompañados de Feldespato potásico (F), Cristobalita (C) y Calcita (Ca). La coincidencia del pico máximo para la Illita en el material natural, glicolado y calcinado, permite afirmar que la naturaleza de esta arcilla es no expansiva. Este aspecto es relevante a la hora de evaluar potenciales aplicaciones para este residuo, a fin de reducir el volumen final de material a disponer en el dique de relave.

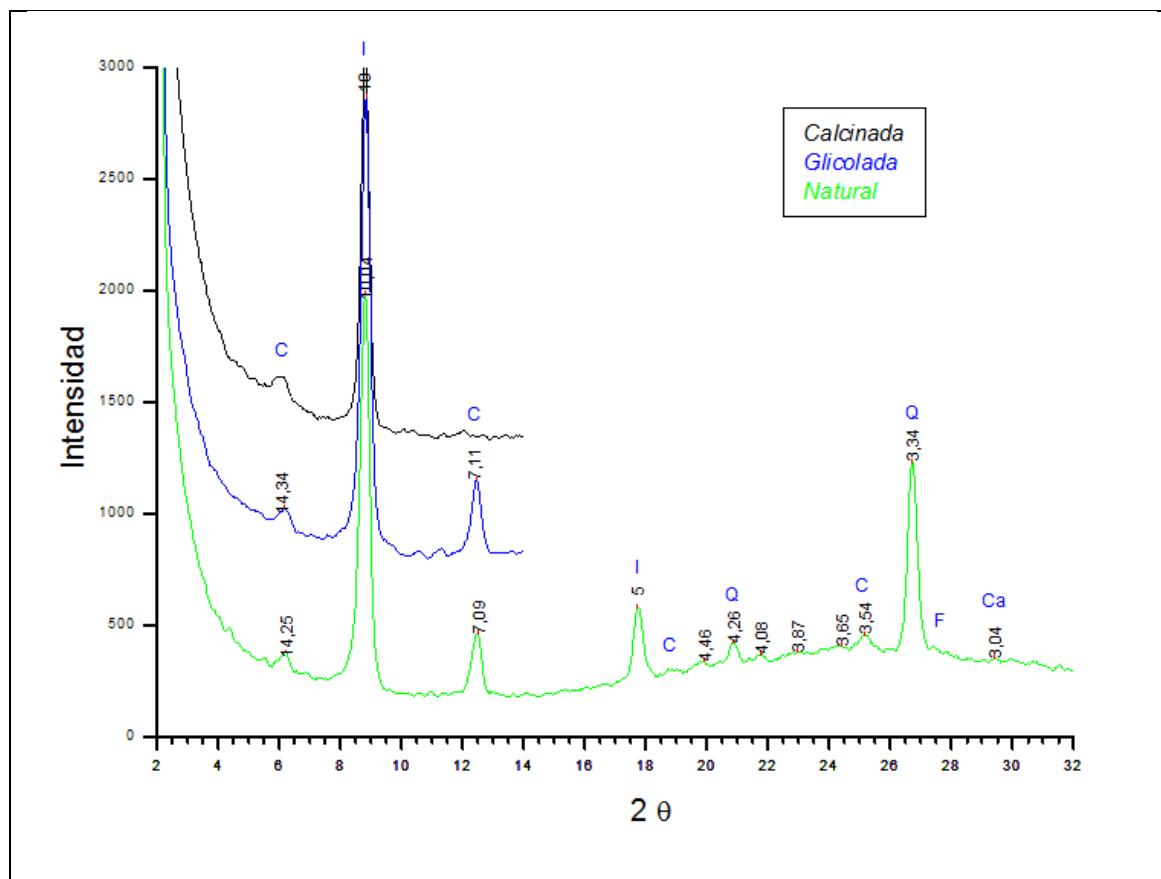


Figura 26: Relave enjuagado con  $\text{HNO}_3$

Al comparar los resultados obtenidos entre la extracción de metales en etapas sucesivas (pasos de Dold) y el resultado de la extracción realizado con  $\text{HNO}_3$ , vemos que para el material de relave ensayado, el  $\text{HNO}_3$  resulta más efectivo en la extracción de los metales estudiados en el presente trabajo. Esto resulta de gran interés, ya que el tratamiento no necesitaría tantos pasos para ser efectivo, con una reducción notable de costos asociados al mismo.

#### 8.4.2 Productos adicionados para el proceso de flotación

Como se mencionara oportunamente una serie de sustancias fueron adicionadas para favorecer la formación del floculo, como el isobutil-xantato de Sodio y Potasio, o los ditiofosfatos; no obstante, en los análisis químicos realizados al relave no se encontraron rastros de estos compuestos. Para justificar esta ausencia se realizó una exhaustiva búsqueda bibliográfica, que permitió encontrar varios trabajos donde se ensayaron diferentes procesos oxidativos para soluciones acuosas conteniendo isopropil xantato de Sodio. Procesos de oxidación como la fotólisis UV, la electrólisis directa y la



fotoelectrooxidación degradan estos compuestos químicos. En una publicación reciente Cifuentes Molina et al., (2013), ensayaron soluciones de isopropilxantato de Sodio en diferentes concentraciones, demostrando que los tres procesos de oxidación son adecuados para la destrucción del xantato, con las siguientes eficiencias de destrucción de la estructura molecular: 76% para la electrólisis, 95% para la fotólisis UV y 99% para la foto electrooxidación (Cifuentes Molina et al., 2013). La radiación UV degrada estos compuestos mientras el material de relave es acopiado en el dique de cola.

Por otro lado hay estudios de bacterias heterótrofas como *Bacillus polymyxa*, nativas de depósitos de minerales inicialmente alcalinos, capaces de degradar varios colectores utilizados para el proceso de flotación (Deo & Natarajan, 1998).

Hay que sumarle a lo anteriormente expuesto, que los xantatos, como otros productos utilizados en la flotación de minerales, se degradan rápidamente a medida que decrece el pH (Sun & Forsling, 1997) (recordar que para el proceso de flotación sea efectivo se agregaba cal al proceso para que el pH fuese alcalino) y durante los ensayos llevados a cabo en el laboratorio, el pH utilizado fue de próximo a 3,5 esto justifica la ausencia de estos aditivos en el material ensayado en el presente trabajo.

Cabe destacar que los productos de descomposición de, por ejemplo, el isobutilxantato de Sodio, son alcohol y CS<sub>2</sub> (Disulfuro de Carbono) y en la ficha técnica de comercialización se recomienda no exponer a pH < 6 por posible descomposición (Oxiquim, 2007)

#### **8.4.3 Remoción de metales en suspensión**

Para la remoción de los metales que están en suspensión, existen técnicas convencionales muy estudiadas como precipitación química, coagulación-floculación, flotación, filtración, intercambio iónico, ósmosis inversa, evaporación y recuperación electroquímica o electrodeposición (Fu & Wang, 2011; Acheampong, 2013)

En este trabajo se pretendía hacer un ensayo de Electrodeposición para la recuperación selectiva de metales presentes en solución y así lograr la

recuperación de todos ellos, con alto grado de pureza (superior al 99%), para su posterior comercialización como materia prima a otras industrias. Lamentablemente, la imposibilidad de acceder a electrodos específicos imposibilitó la concreción del ensayo.

La electrodeposición ha sido ampliamente estudiada por diversos grupos de investigadores a nivel mundial, y se basa en los principios enunciados por Michael Faraday (Gabe, 2011). Requiere disponer de un potenciometro, que permite regular la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y un electrodo de referencia, ambos contenidos en una celda electroquímica. Para desencadenar el proceso se induce un flujo de electrones a la celda a través de un electrodo auxiliar (Milan et al., 2010).

Sobre el electrodo de trabajo, generalmente de Pt, se produce la reacción electroquímica en la que participa el ion metálico; la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia se controla (en condiciones de circuito abierto) por el voltímetro interno de alta impedancia del potencióstato; de ésta manera se logra disminuir la resistencia eléctrica compuesta por la solución electrolítica. Para cerrar el circuito y permitir la circulación de corriente se utiliza el electrodo auxiliar, cuya área es mucho mayor a la del electrodo de trabajo. Esto asegura que la densidad de corriente medida sea exclusivamente la del electrodo de trabajo ya que la circulante en las proximidades del electrodo auxiliar es despreciable. Esta corriente se registra en el amperímetro del potencióstato conectado en serie entre los electrodos de trabajo y auxiliar. Este arreglo permite “separar” las contribuciones de reacciones anódicas y catódicas, siendo la reacción catódica la de interés en este estudio, la cual ocurre en el electrodo de trabajo (Milan et al., 2010). En la Figura 27 se presenta un esquema del circuito necesario para producir la electrodeposición.

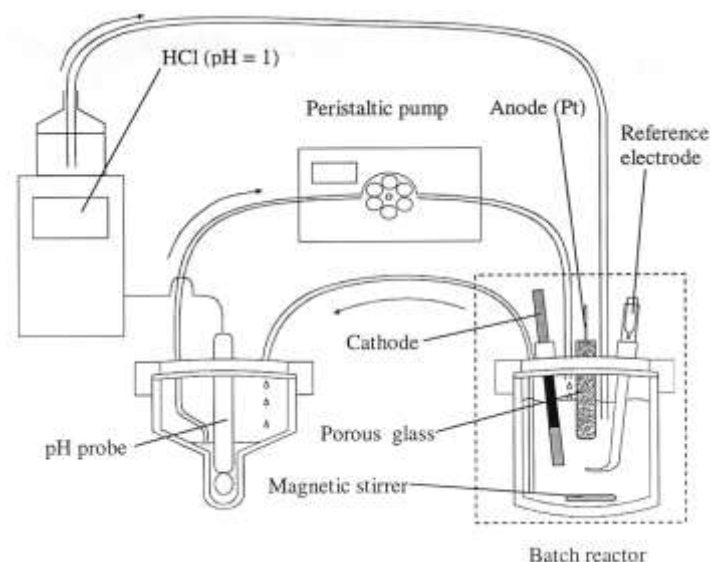


Figura 27: Esquema de celdas y electrodos para recuperación de Cu, Pb, Cd y Zn (Doulakas et al., 1999).

En el caso del Cr, se han encontrado ensayos que se llevaron a cabo partiendo de concentraciones de 0,1-0,4 mol/L de  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , valiéndose de electrodos de Ti/IrO<sub>2</sub> (ánodo) y Cu (cátodo) a temperatura de solución de 30 a 35°C, densidad de corriente 1.5-25 A/dm<sup>2</sup>, un pH entre 1.5-3.5 y la deposición consumió un tiempo máximo de 60 minutos (Li et al., 2006). Diversos autores han estudiado el proceso de electrodeposición de Cr en detalle: Haring & Barrows (1927), Giovanardi & Orlando (2011), Protsenko et al. (2011), entre otros.

Las condiciones óptimas para la electrodeposición del Pb han sido estudiadas por varios grupos de investigadores y durante más de tres décadas. Entre los cuales cabe mencionar a Scharifker & Hills (1983), Doulakas et al. (2000), Carlos et al. (2004), Jordan (2010) y Ren et al. (2015). A modo de ejemplo se puede mencionar que (Komárek & Holý, 1999) lograron depositar Pb y Cr (III) en 10 minutos.

Respecto al Hg, la bibliografía es menos abundante y el principal desafío para los grupos de investigación es la búsqueda de materiales de bajo costo para el electrodo sobre el cual se deposite el Hg. Así, Martins et al. (1998) emplea electrodos de Pt, Salinas et al. (1999) recomienda utilizar grafito pirolítico, o Navrátilová & Vaculíková (2006) que emplearon electrodos de pasta de C

modificado con MMT. Cada grupo de trabajo especifica los rangos de concentración del ion metálico y las densidades de corriente a aplicar, aunque generalmente todos coinciden en procesos de electrodeposición que no consumen más de 10 minutos. Una publicación especialmente relevante para esta tesis es la de Marrugo-Negrete, Pinedo-Hernández & Baeza-Reyes (2013) donde se aplica la electrodeposición de Hg como técnica de saneamiento de biomasa vegetal contaminada por efluentes de minería.

## 9. CONCLUSIONES

### 9.1 Propuesta de Gestión de Efluentes

La presente propuesta de gestión de futuros efluentes resultantes del proceso de extracción de minerales, se complementa con la gestión del pasivo ambiental que significa el tranque de relaves actual.

Al proceso actual de la planta, se le debería incorporar, posterior a la etapa de flotación, una línea de conducción del efluente que iría a una cámara de reacción para adicionar la MMT y remover las especies metálicas de la fase acuosa. Esta cámara de reacción debiera ser dimensionada de forma tal que asegure un tiempo mínimo de contacto arcilla- efluente de 48hs., contar con un mecanismo de agitación constante y permitir la dosificación de ácido  $\text{HNO}_3$  requerida para bajar el pH inicial del efluente a valores próximos a 3,5.

Finalizado el tiempo de contacto se traspasa el contenido a un tanque de rebalse, donde la fracción gruesa (todo el material superior a  $10 \mu\text{m}$ ) precipitará y se acumulará en la base del tanque en las próximas 24 hs; mientras la arcilla con los iones metálicos adsorbidos permanecerán en suspensión. Esta fracción líquida se deberá pasar a otro tanque en el cual se acidulará aún más la solución ( $\text{pH} < 2$ ) para generar la ruptura de la estructura de la MMT y liberar los iones metálicos. Esta solución es la que alimenta la celda de electrodeposición selectiva, donde se podrá recuperar los metales con alta pureza, los cuales pueden ser comercializados a otras industrias. Este mecanismo permite reducir las tasas de extracción de los minerales de los cuales se obtiene tradicionalmente estas especies metálicas.

Por otro lado, al material acopiado actualmente en el dique de colas, se debe tratar con una solución de  $\text{HNO}_3$  para solubilizar los metales presentes. Después de 24 hs. de contacto en agitación continua, se debe dejar que decante el sólido, filtrar y el sobrenadante de ese proceso se sumaría a la solución que alimenta la celda de electrodeposición. El sedimento se debe enjuagar con agua limpia (en dos etapas) y filtrar; la fracción acuosa se recircula para formar la solución acidulada de una nueva carga de relave y la

fracción sólida se deposita en una playa de secado para su posterior reutilización por otras industrias asociadas a la extracción y conducción de hidrocarburos.

A modo de ejemplo, se recomienda que esta arena resultante de los procesos anteriores, que está compuesta mayormente por cuarzo y posee una granulometría homogénea debido al proceso de molienda (>74 micrones), sea utilizada por la industria petrolera para la confección de camas de tendidos de líneas de conducción. Las características minerales, físicas, químicas y mecánicas de este material cumplen ampliamente las especificaciones que la industria posee para esta aplicación reduciendo el roce y desgaste de dichas líneas de conducción.

Cabe destacar, que se pueden realizar varios otros ensayos, tanto de estructura física como mecánica del material resultante luego de la extracción de los metales, para sugerir otras posibles aplicaciones, con lo cual, se puede obtener un amplio abanico de posibilidades de reutilización de lo que hoy es un residuo peligroso con un alto riesgo potencial para el ambiente, transformándolo en materia prima inerte.

Si bien se requiere de una inversión inicial para llevar adelante el proceso propuesto, dicha inversión puede ser recobrada con la venta de los productos recuperados, generando además una fuente laboral importante para hacerlo efectivo, por otro lado, con el proceso propuesto, se podría eliminar el impacto actual y futuro (considerando entre éstos el AMD, filtración por roturas, desmoronamiento, entre tantos otros) del dique de colas existente en la Minera ubicada en Andacollo.

A continuación, en la Figura 28, se presenta un diagrama de flujo del sistema propuesto:

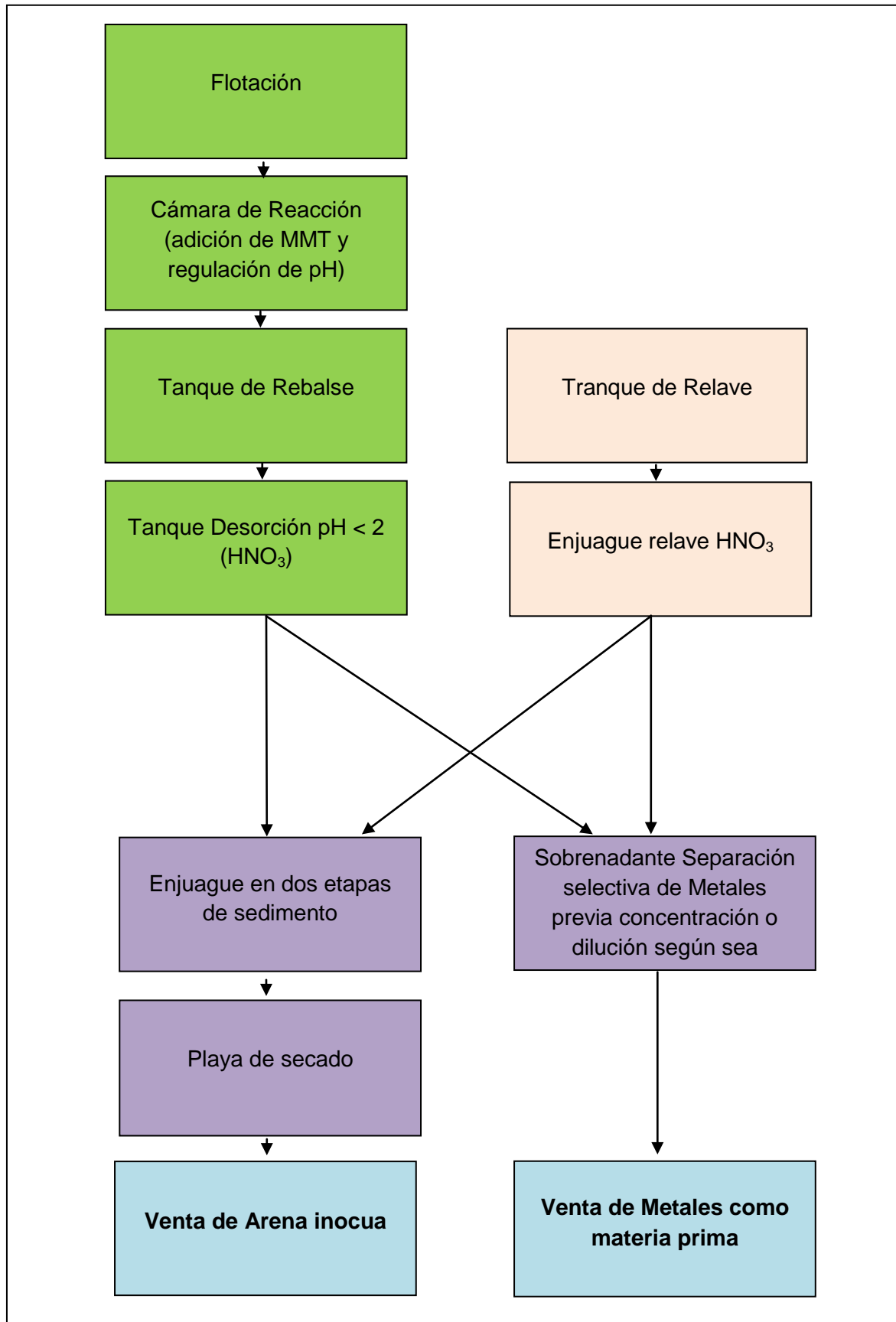


Figura 28: Diagrama de flujos de proceso para gestión de efluentes de MAGSA

## 10. BIBLIOGRAFIA

Acheampong, M.A., 2013. *Sustainable gold mining wastewater treatment by sorption using low-cost materials*. Netherlands: Academic Board of the UNESCO-IHE Institute of Water Education.

AIC, n.d. *Autoridad Interjurisdiccional de las Cuencas de los Ríos Limay, Neuquén y Negro*.

Akcil, A. & Soner, K., 2006. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of cleaner production*, (14), pp.1139-45.

Allen, S.J., McKay, G. & Porter, J.F., 2004. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, (280), pp.322-33.

Baes, C.F. & Mesmer, R.E., 1976. *The Hydrolysis of Cations*. New York: Wiley.

Bergaya, F., Theng, B.K.G. & Lagaly, G., 2006. *Handbook of clay science*. Amsterdam: Région Centre.

Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Jambor, J.L. & Weisener, C.G., 2003. The Geochemistry of Acid Mine Drainage. *Elsevier*, pp.149-204.

Brigatti, M.F. et al., 2005. Mercury adsorption by montmorillonite and vermiculite: a combined XRD, TG-MS, and EXAFS study. *Applied Clay Science*, pp.1-8.

Bustamante, H.A., 2007. *Oro en la Cordillera del Viento - Primera Parte* -. 1st ed. Neuquén: Bh(5).

Campos, A.V., 2011. *Adsorción de Níquel, Plomo y Cromo sobre arcillas de la Norpatagonia*. Neuquén: Tesis de Grado. Universidad Nacional del Comahue.

Carlos, I.A., Matsuo, T.T., Siqueira, J.L.P. & de Almeida, M.R.H., 2004. Voltammetric and morphological study of Lead electrodeposition on Copper substrate for application of a lead acid batteries. *Journal of Power Sources*, 132, pp.261-65.



Chen, T., Yan, B., Lei, C. & Xiao, X., 2014. Pollution control and metal resource recovery for acid mine drainage. *Hydrometallurgy*, pp.112-19.

Cifuentes Molina, G., Herrera Cayo, C., Siqueira Rodrigues, M.A. & Moura Bernardes, A., 2013. Sodium isopropyl xanthate degradation by advanced oxidation processes. *Minerals Engineering*, pp.88-93.

Cordero, C.G., 2008. *Propuesta para mitigar el impacto ambiental asociado a la industria minera en la producción de oro*. Neuquén: Tesis de Grado. Universidad Nacional del Comahue.

Deo, N. & Natarajan, K.A., 1998. Biological removal of some flotation collector reagents from aqueous solutions and mineral surfaces. *Minerals Engineering*, pp.717-38.

Dold, B., 2003. Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. *Journal of Geochemical Exploration*, (80), pp.55-68.

Doulakas, L., Novy, K., Stucki, S. & Comninellis, C., 1999. Recovery of Cu, Pb, Cd and Zn from synthetic mixture by selective electrodeposition in chloride solution. *Elsevier Science*, pp.349-56.

Doulakas, L., Novy, K., Stucki, S. & Comninellis, C., 2000. Recovery of Cu, Pb, Cd and Zn from synthetic mixture by selective electrodeposition in Chloride solution. *Electrochimica Acta*, 46, pp.349-56.

Essington, M.E., 2004. *Soil and Water chemistry: an integrative approach*. Washington, D.C.: CRC Press.

Filippi, I.P.L., 2008. *Actualización Informe de Impacto Ambiental: Dique de Colas Minera Andacollo Gold S.A. Expte minero N° 2756/98 – Alcance 03*. Andacollo, Neuquén.

Foo, K.Y. & Hameed, B.H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, (156), pp.2-10.

Fu, F. & Wang, Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, pp.407-18.

Gabe, D., 2011. Electrodeposition: historically old, technologically advanced. *Surface Engineering*, 27(9), pp.639-41.

Gimbert, F. et al., 2008. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. *Journal of Hazardous Materials*, (157), pp.34-46.

Giovanardi, R. & Orlando, G., 2011. Chromium electrodeposition from Cr(III) aqueous solutions. *Surface & Coatings Technology*, pp.3947-55.

Guerra Vilaboy, S., 1997. ISSN 1405-5600 *Etapas y Procesos en la Historia de América Latina*. Cuaderno de Trabajo. Xalapa, Veracruz: Universidad Veracruzana.

Guía Ambiental Para el Manejo de Relaves Mineros, n.d. [Online] Available at: <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/cd27/compendio-manejo.pdf> [Accessed 05 March 2014].

Hamidpour, M. et al., 2011. Sorption of lead on Iranian bentonite and zeolite: kinetics and isotherms. *Environmental Earth Science*, pp.559-68.

Haring, H.E. & Barrows, W.P., 1927. *Electrodeposition of Chromium from Chromic Acid Baths*. UEA: Bureau of Standards.

Incignieri, K.E., 2009. *Distribución de metales pesados en sedimentos y aguas en una zona de influencia de actividad minera en relación al posible impacto ambiental*. Neuquén: Tesis de Grado. Universidad Nacional del Comahue.

Jing, Y.D., He, Z.L. & Yang, X.E., 2007. Effects of pH, organic acids, and competitive cations on mercury desorption in soils. *Science Direct*, pp.1662-69.

Jordan, M., 2010. *Modern Electroplating: Electrodeposition of Lead and Lead Alloys*. Canadá: Mordechay Schlesinger, Milan Paunovic.

Komárek, J. & Holý, J., 1999. Determination of heavy metals by electrothermal atomic absorption spectrometry after electrodeposition on a graphite probe. *Spectrochimica Acta Part B*, pp.733-38.

Kongsricharoern, N. & Polprasert, C., 1995. Electrochemical precipitation of chromium (Cr<sup>6+</sup>) from an electroplating wastewater. *Water Science and Technology*, pp.109-17.

Lars, J., 2003. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*, pp.167-82. Available at: <http://bmb.oxfordjournals.org/content/68/1/167.abstract> [Accessed 25 Marzo 2014].

Lazaridis, N.K., Peleka, E.N., Karapantsios, T.D. & Matis, K.A., 2004. Copper removal from effluents by various separation techniques. *Hydrometallurgy*, pp.149-56.

Li, B. et al., 2006. Electrodeposition and characterization of Fe–Cr–P amorphous alloys from trivalent chromium sulfate electrolyte. *Journal of Alloys and Compounds*, pp.93-101.

Lin, S.-H. & Juang, R.-S., 2002. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, pp.315-26.

Marrugo-Negrete, J.J., Pinedo-Hernández, J.J. & Baeza-Reyes, J.A., 2013. Optimization of the Electrodeposition Conditions for Mercury Removal from Vegetal Biomass with Response Surface Methodology. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 31-2, pp.107-17.

Martins, M.E., Salvarezza, R.C. & Arvia, A.J., 1998. The electrodeposition of mercury from aqueous Hg<sup>2+</sup> ion-containing acid solutions on smooth and columnar-structured platinum electrodes. *Elsevier Science*, pp.549-61.

Milan, P., Mordechay, S. & Dexter, D.S., 2010. *Modern Electroplating, Fifth Edition*. John Wiley & Sons, Inc.

Naicker, K., Cukrowska, E. & McCarthy, T.S., 2003. Acid mine drainage arising from gold mining activity in Johannesburg, South Africa and environs. *Environmental Pollution*, (122), pp.29-40.

Navrátilová, Z. & Vaculíková, L., 2006. Electrodeposition of mercury film on electrodes modified with clay minerals. *Chemical Papers*, 60-5, pp.348-52.

- Oxiqum, S., 2007. *Ficha técnica Isobutil Xantato de Sodio*. Viña del Mar, Chile.
- Protsenko, V.S. et al., 2011. Electrodeposition of hard nanocrystalline chrome from aqueous sulfate trivalent chromium bath. *Thin Solid Films*, 520, pp.380-83.
- Relatorio del XVIII Congreso Geológico Argentino, 2011. *Geología y Recursos Naturales de la Provincia del Neuquén*. Buenos Aires: Asociación Geológica Argentina.
- Ren, X. et al., 2015. Study on the electrodeposition of Lead with in situ ellipsometry. *International Journal of Electrochemical Science*, 10, pp.2281-90.
- Salinas, D.R., Cobo, E.O., García, S.G. & Bessone, J.B., 1999. Early stages of mercury electrodeposition on HOPG. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol 470-2, pp.120-25.
- Schaechtel, A.P., 2011. *Adsorción de Cd, Cu y Zn sobre materiales arcillosos regionales*. Neuquén: Tesis de Grado. Universidad Nacional del Comahue.
- Scharifker, B. & Hills, G., 1983. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. *Electrochimica Acta*, 28, pp.879-89.
- Servicio Geológico Minero Argentino, 2004. *Hoja Geológica 3773-IV Andacollo*. Buenos Aires, Argentina: Instituto de Geología y Recursos Minerales.
- Sharma, S. & Agarwal, G.P., 2001. Interactions of proteins with Immobilized Metal Ions: A Comparative Analysis Using Various Isotherm Models. *Analytical Biochemistry*, (288), pp.126-40.
- Silva, G., 2013. *Adsorción y desorción de metales pesados en materiales arcillosos de la Norpatagonia*. Bahía Blanca: Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur.
- Sun, Z. & Forsling, W., 1997. The degradation kinetics of ethyl-xanthate as a function of pH in aqueous solution. *Minerals Engineering*, pp.389-400.
- Téllez, M.J., Carvajal, R.M. & Gaitán, A.M., 2004. Aspectos toxicológicos relacionados con la utilización del cromo en el proceso productivo de curtiembres. *Facultad Médica Universidad Nacional Colombia*, 52(1), pp.50-61.

Tzu, T.W., Tsuritani, T. & Kazunori, S., 2013. Sorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) Toxic Metal Ions by Alginate-Bentonite. *Journal of Environmental Protection*, (4), pp.51-55.

United States Environmental Protection Agency, 2000. Wastewater Technology Fact Sheet Chemical Precipitation. *Office of Water*, pp.EPA 832-F-00-018.

Zhang, S.Q. & Hou, W.G., 2008. Adsorption behavior of Pb (II) on montmorillonite. *Science Direct*, pp.92-97.