

XIII. ACIDEZ MINERAL COMO VALOR DE REFERENCIA EN POSIBLES PROCESOS DE RECUPERACIÓN DE LA CORTA

XIII.1. CONCEPTO DE ACIDEZ TOTAL

La acidez total de un agua de mina viene determinada por la concentración de iones hidrógeno libres (los que definen el pH) junto a los iones hidrógeno que se pueden generar por la hidrólisis de los metales (Me^{+n}) que contiene la solución, como el hierro y el aluminio, a través de la reacción:



La acidez total de un agua de mina se obtiene en laboratorio mediante una valoración con una base fuerte (p.ej. NaOH), hasta alcanzar un pH de 8,3. El valor de la acidez se expresa habitualmente en mg/l equivalente de CaCO_3 .

Además del valor de la acidez total, sin duda de interés a la hora de depurar el agua en una planta de tratamiento o de cualquier actuación de remediación en la propia corta, es esclarecedor conocer como la solución va entregando esta acidez mediante hidrólisis sucesivas. Se trata de conocer la resistencia que opone la solución a la subida del pH mientras se le va añadiendo una base fuerte. A esta relación gráfica entre el valor del pH y la cantidad de base añadida es lo que se conoce como **curva de acidez**. Se puede comprobar que no es una relación lineal y que hay ciertos pHs en los que la solución, a pesar de la continua adición de la base, ofrece una gran resistencia a su incremento.

Durante el presente estudio se han realizado diferentes curvas de acidez para conocer el como ésta se iba incrementando, según aumentaban las concentraciones de metales disueltos, debido a los diferentes vertidos que se han ido efectuando en la corta. Todas las valoraciones se han realizado añadiendo una solución de NaOH 1,6 N en un volumen de 10 ml de agua de la corta de Aznalcóllar.

XIII.2. IMPORTANCIA DE LOS METALES DISUELTOS COMO ESPECIES TAMPONADORAS DE LA SOLUCIÓN

Se ha realizado una curva de acidez en octubre de 2005 la cual refleja las condiciones previas al vertido de la escombrera de pirita. Con las curvas realizadas en marzo y septiembre de 2006 se pretende recoger la influencia de dicho vertido en el agua de la corta. En éstas se ha puesto de manifiesto un incremento de la resistencia a la subida del pH debido a las hidrólisis de los metales disueltos (Al^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}).

La curva de acidez de la primera valoración (octubre 2005) se tiene en la Figura 13.1. La base añadida se expresa, como es habitual, en miligramos equivalente de CaCO_3 .

Una curva de valoración refleja como se incrementa el pH según se va introduciendo alcalinidad al sistema. Los diferentes tampones pueden ser observados como un incremento de pendiente en la curva de valoración, debido a la resistencia a la subida del pH que provoca la hidrólisis de los metales disueltos (**reacción 1**).

Si nos fijamos en la Figura 13.1, desde el pH inicial de 3,7, se observa que pequeñas

adiciones de NaOH incrementan el pH notablemente (pendiente muy tendida). A partir de un pH de 4,5 se incrementa la pendiente de la curva, ya que existe una fuerte resistencia al incremento del pH, que corresponde al efecto tampón provocado por la hidrólisis del aluminio. A pH 5 desaparece esta resistencia ya que todo el aluminio ha precipitado, se ha agotado su capacidad tampón. Se atenúa de nuevo la pendiente hasta alcanzar un pH de 6. A partir de este valor se incrementa suavemente su pendiente, haciéndose mayor a partir de un pH de 6,5, y manteniéndose esta resistencia hasta un pH de 7,2, donde se vuelve a atenuar.

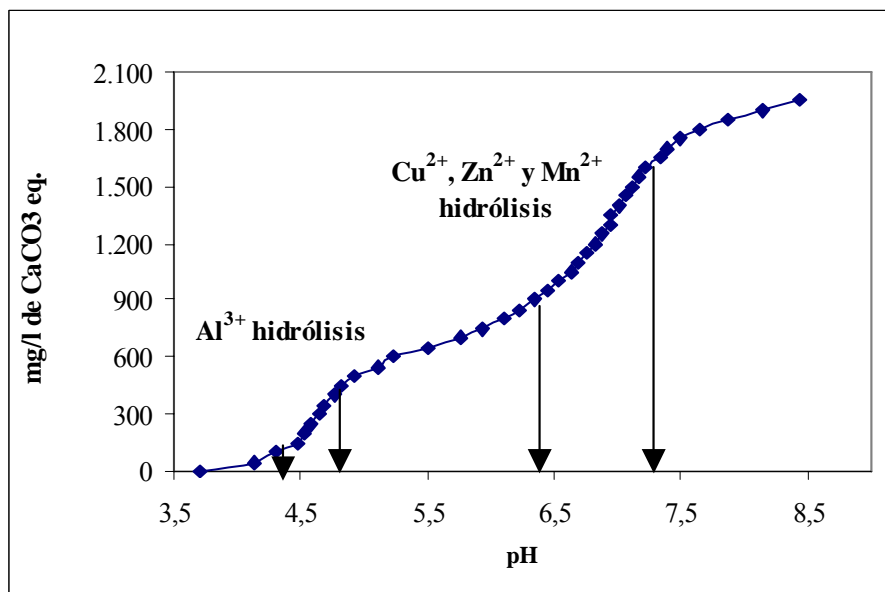
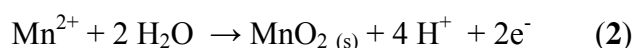


Figura 13.1. Acidez total del agua superficial de la corta de Aznalcóllar en octubre de 2005, visualizada mediante una curva de valoración con NaOH 1,6 N. La base añadida se expresa como mg/l equivalente de CaCO₃.

La resistencia detectada entre pH 6,5 y 7 puede deberse a diversas causas: 1) hidrólisis parcial del abundante cinc (~950 mg/l), 2) hidrólisis del cobre, 3) probable hidrólisis del manganeso y 4) intercambio iónico (con liberación de H⁺) de los precipitados formados durante la valoración. La hidrólisis casi total del cobre y la parcial del cinc a un pH de 7, se ha puesto de manifiesto en los ensayos efectuados por [Sánchez et al. \(2006\)](#) con una serie de aguas de mina de la Faja Pirítica. Sin embargo, en este trabajo no se observa la disminución del Mn disuelto al incrementarse el pH hasta un valor de 7, a diferencia de lo que detectan [Totsche et al. \(2003\)](#) y [Uhlmann et al. \(2004\)](#), que en la valoración de un agua ácida de mina de una corta de carbón, a partir de un pH 5 observan un precipitado marrón oscuro identificado como de Mn. Estos autores consideran que el Mn tampona el sistema a través de su oxidación y precipitación como dióxido de manganeso, representándose el proceso mediante la siguiente reacción:



El efecto tampón debido al intercambio iónico (con liberación de H⁺) de los precipitados formados durante la valoración ha sido puesto de manifiesto por [Totsche et al. \(2003\)](#). En los ensayos efectuados por estos autores se comprobó que si durante la valoración de un agua de mina, se retiran sucesivamente los precipitados de hierro y

aluminio formados, la acidez total disminuye, ya que se reduce notablemente la resistencia al incremento de pH al añadir la base por encima de un pH 5.

La acidez total del agua de la corta en octubre-2005 es de 1.950 mg/l eq. CaCO_3 . La acidez que presenta hasta alcanzar un pH de 5,5, pH al cual todo el aluminio ha precipitado, es de 650 mg/l eq. CaCO_3 . Esta cantidad equivale a solo el 30% de la acidez total, a diferencia de la mayoría de las aguas de minas en la Faja Pirítica en las que este valor es notablemente mayor ~70% (Sánchez *et al.*, 2005). La causa es doble, por un lado se debe al bajo contenido en hierro de la corta de Aznalcóllar y, por otro, a las elevadas concentraciones en Zn y Mn.

En la campaña de agosto-2005 se midieron la acidez parcial (a pH 3,7, cuando fue posible, y a pH 5,0) y la acidez total (pH 8,3) de una serie de muestras tomadas a diferentes profundidades (Figura 13.2).

La acidez parcial a pH 3,7 solo se pudo obtener en la muestra más superficial porque en todas las demás el pH estaba por encima de ese valor. La acidez parcial a pH 5 es mayor en el epilimnion y metalimnion debido a que es en esa zona donde el agua es más ácida, y por tanto, la concentración de Al disuelto es mayor. Esta mayor acidez a pH 5 en la capa más superficial es lo que explica que también sea mayor en ella la acidez total, ya que la distribución de Cu, Zn y Mn es uniforme con la profundidad (Tabla 11.1).

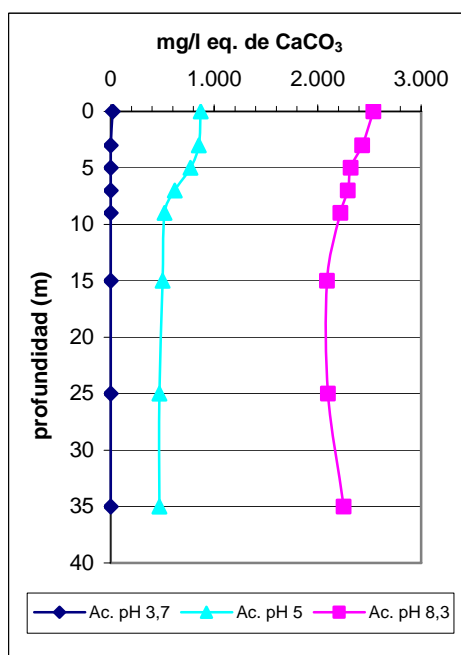


Figura 13.2. Acidez parcial (pH 3,7 y 5,0) y total (pH 8,3) del agua de la corta a diferentes profundidades (agosto de 2005).

Estas figuras (13.1 y 13.2) ponen de manifiesto la acidez generada por la hidrólisis del Fe(III) y Al en las aguas ácidas de mina. El Fe y Al disueltos en estas aguas actúan como tampones químicos, lo que provoca su carácter bimodal en relación al pH. Así, mientras tengamos Fe(III) disueltos la solución tenderá a conservar un pH~3, es lo que ocurre en el epilimnion, mientras que una vez consumido éste y con la presencia de Al disueltos, el

pH más habitual es ~4,5, tal como ocurre en el hipolimnion.

En marzo de 2006, mientras se estaba llevando a cabo el vertido de la escombrera de pirita, se realizó la curva de acidez, tanto de la parte superficial del lago (Fe(II) 1,5 mg/l y Fe(III) 68,5 mg/l) como de la zona más profunda (Fe(II) 280 mg/l y Fe(III) 30 mg/l), para conocer y poner en evidencia cómo varía la acidez (Figura 13.3), debido al incremento de la concentración de diferentes metales disueltos con la profundidad, tales como Fe, Al, Cu, Mn y Zn (Ver Tabla 11.2), y como incide el estado de oxidación del hierro. Es importante la influencia que representa, en la acidez total, el incremento de hierro con la profundidad. No se oxidó la muestra de agua para conocer el comportamiento real de la hidrólisis del Fe(II).

En la figura 13.3 se observa que ambas curvas presentan una pendiente más acusada (por lo tanto mayor acidez) que la mostrada en la valoración efectuada previamente al vertido. Así la acidez total de la muestra más superficial (CAZ-5m), se ha incrementado en 100 mg/l eq. de CaCO₃ respecto al valor obtenido en octubre de 2005 (Figura 13.1). La mayor diferencia en la acidez la encontramos en la parte más profunda (CAZ-20m), donde se ha observado un incremento de casi 700 mg/l eq. de CaCO₃ que es un reflejo del empeoramiento de la calidad del agua. En la curva de valoración se observa perfectamente un aumento de la pendiente entre pH 4-4,7 debido a la hidrólisis del Al. También se aprecia un incremento de la pendiente entre 5,5-7, debido probablemente a las diferentes hidrólisis de los metales, como el Fe(II) que muestra concentraciones muy altas en profundidad (280mg/l), así como Cu, Zn y probablemente Mn, que como ya se ha explicado puede ejercer un efecto tampón a partir de un pH~5.

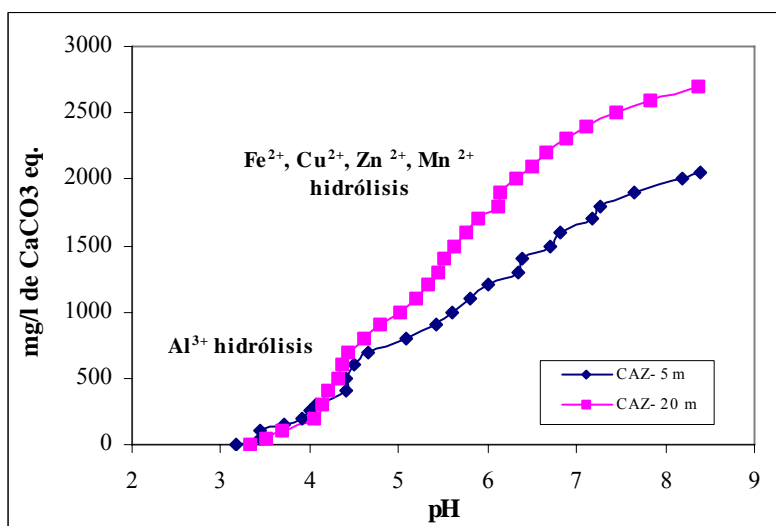


Figura 13.3. Acidez del agua de la corta a dos profundidades (5 y 20 m), visualizada mediante curvas de valoración (marzo de 2006).

Se ha realizado una última curva de valoración de la acidez, cuando el vertido de la escombrera de pirita estaba muy avanzado (septiembre de 2006). Si se compara esta curva de valoración (Figura 13.4) con la realizada seis meses antes (marzo de 2006), llama la atención el hecho de que la acidez total se haya triplicado (~6.200 mg/l), tanto en la parte superficial como en la más profunda del lago.

Desde septiembre 2006, la parte superficial de la corta de Aznalcóllar presenta un pH de 2,7, el más ácido de toda la historia de esta corta minera. Además, según avanza el vertido, la corta se va enriqueciendo en hierro disuelto, presentando en esta fecha unas concentraciones de Fe(II) de 120 mg/l y Fe(III) 435 mg/l, en la zona más superficial y de Fe(II) de 1.160 mg/l y Fe(III) 0 mg/l en la parte más profunda (26m).

La presencia de Fe(III) sólo en la parte superficial del lago se explica por estar esta zona en contacto con la atmósfera, lo que ha permitido que el lago tenga algo de oxígeno disuelto (0,5 mg/l), provocando esto la oxidación parcial del Fe(II). En la curva de valoración se puede observar una fuerte resistencia a la subida del pH debida al efecto tampón que provoca la hidrólisis del Fe(III), a un pH de 2,7. Esta resistencia no se observa en la muestra tomada en profundidad, ya que todo el hierro está como Fe(II) y la hidrólisis de éste se efectúa a un pH~6,5. Esta es la principal razón por lo que estas dos curvas de valoración son bastantes diferentes (Figura 13.4).

Tras superar el pH del tampón del Al (pH 5), las dos curvas de valoración presentan una pendiente constante que no se rompe debido a la hidrólisis sucesiva de los diferentes metales disueltos (Fe²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺).

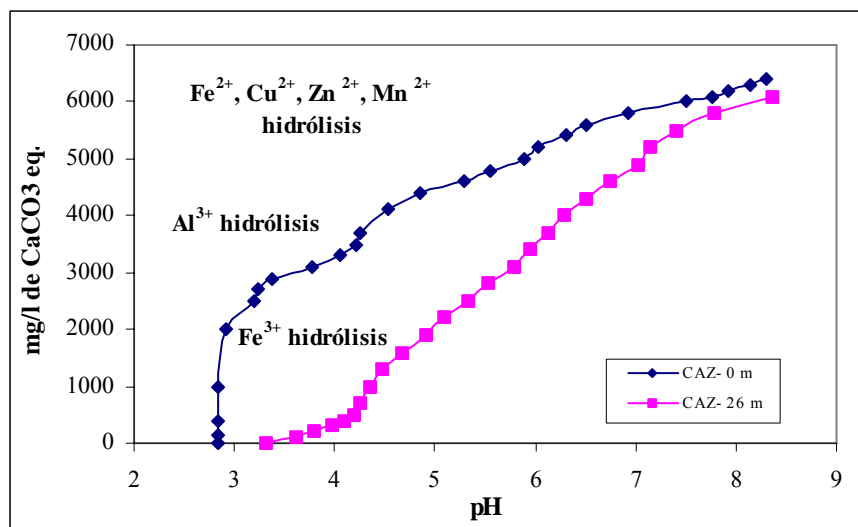
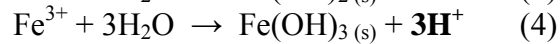
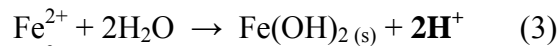


Figura 13.4. Acidez del agua de la corta a dos profundidades (0 y 26 m), visualizada mediante curvas de valoración (septiembre de 2006).

Llama la atención, que la acidez total del agua más profunda, teniendo más hierro disuelto, presente un valor algo menor (~6.100 mg/l eq. de CaCO₃) que la acidez del agua más superficial (~6.400 mg/l eq. de CaCO₃). Esto es debido a que la hidrólisis del Fe(II) cede al medio un hidrogenión menos (**reacción 3**), que la hidrólisis del Fe(III) (**reacción 4**), por lo que la acidez que hay que neutralizar para subir el pH es un tercio menor. Esta diferencia se ha puesto de manifiesto, de forma más acusada, en otras medidas realizadas p.ej. en julio de 2007. En esta fecha, en superficie se obtuvieron valores de Fe menores (Fe(III) 516 mg/l y Fe(II) 214 mg/l) a los medidos en profundidad (Fe(II) 1.122 mg/l y Fe(III) 0 mg/l), y en esta valoración también se obtuvo el valor de acidez menor en profundidad (5.130 mg/l eq. de CaCO₃) respecto a superficie (6.130 mg/l eq. de CaCO₃).



La evolución y subida de la acidez de la corta de Aznalcóllar ha sido espectacular desde que comenzó el estudio. Desde octubre de 2005 hasta julio de 2007, el valor de acidez se ha triplicado pasando de los ~1.900 mg/l eq. de CaCO₃ a los ~6.000 mg/l eq. de CaCO₃ (Figura 13.5). La acidez se incrementó de manera progresiva durante el periodo que duró el vertido de la escombrera de pirita, manteniéndose más o menos constante después de este.

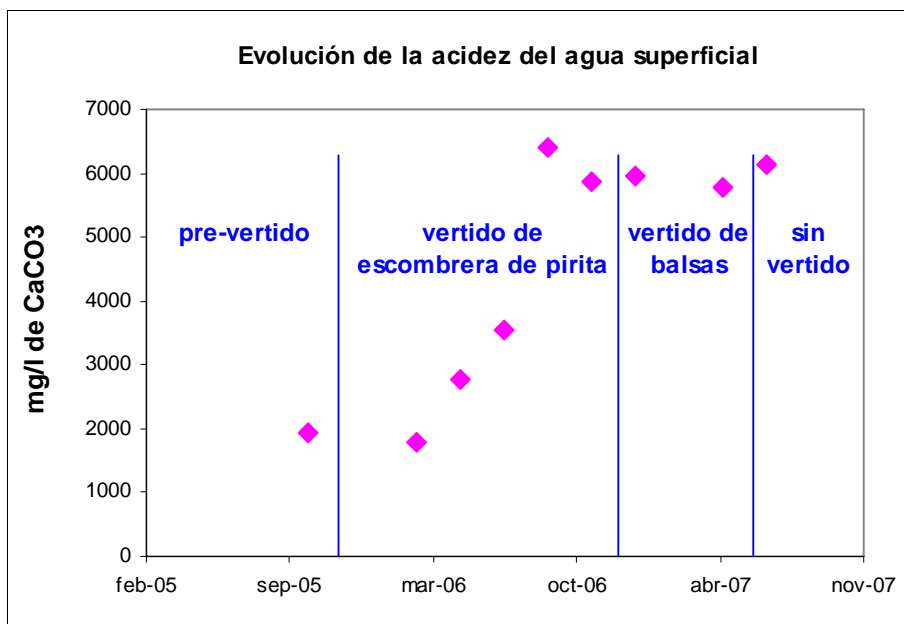


Figura 13.5; Evolución de la acidez total del agua superficial del lago de Aznalcóllar desde octubre de 2005 hasta julio de 2007.

El incremento continuo de la acidez asociado a los vertidos dificultará tanto el tratamiento del agua en la planta como una hipotética actuación de remediación del agua en la propia corta. Cada vez será necesario un mayor aporte de cal para precipitar los sólidos disueltos, a la vez que aumentará el volumen de lodos generados en la planta de tratamiento.