



Facultad de Ciencias Geológicas Universidad Complutense de Madrid

MÁSTER UNIVERSITARIO EN GEOLOGÍA AMBIENTAL

Curso 2023-2024

**Optimización del uso de conchas de ostras
para la remediación de aguas afectadas por
drenaje ácido de mina**

**Optimizing the use of oyster shells for the
remediation of waters affected by acid mine
drainage**

SOFIA CAROLINA LAGARRIGUE SALINAS

TUTOR DEL TRABAJO: M^a de la Luz García Lorenzo



Facultad de Ciencias Geológicas Universidad Complutense de Madrid

MÁSTER UNIVERSITARIO EN GEOLOGÍA AMBIENTAL

Curso 2023-2024

**Optimización del uso de conchas de ostras
para la remediación de aguas afectadas por
drenaje ácido de mina**

**Optimizing the use of oyster shells for the
remediation of waters affected by acid mine
drainage**

SOFIA CAROLINA LAGARRIGUE SALINAS

TUTOR DEL TRABAJO: M^a de la Luz García Lorenzo

Fdo.:



Facultad de Ciencias Geológicas

Universidad Complutense de Madrid

DECLARACIÓN DE NO PLAGIO

Sofia Carolina Lagarrigue Salinas con NIF Z0503903R, estudiante de Máster - Geología Ambiental en la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid en el curso 2023-2024, como autor/a del trabajo de fin de máster titulado: Optimización del uso de conchas de ostras para la remediación de aguas afectadas por drenaje ácido de mina y presentado para la obtención del título correspondiente, cuyo tutor es: M^a de la Luz García Lorenzo

DECLARO QUE: El trabajo de fin de máster que presento está elaborado por mí y es original. No copio, ni utilizo ideas, formulaciones, citas integrales e ilustraciones de cualquier obra, artículo, memoria, o documento (en versión impresa o electrónica), sin mencionar de forma clara y estricta su origen, tanto en el cuerpo del texto como en la bibliografía. Así mismo declaro que los datos son veraces y que no he hecho uso de información no autorizada de cualquier fuente escrita de otra persona o de cualquier otra fuente. De igual manera, soy plenamente consciente de que el hecho de no respetar estos extremos es objeto de sanciones universitarias y/o de otro orden.

En Madrid, a 30 de Julio de 2024

Fdo.:

DECLARACIÓN RESPONSABLE SOBRE **AUTORÍA Y USO ÉTICO DE HERRAMIENTAS** **DE INTELIGENCIA ARTIFICIAL (IA)**

Yo, Sofía Carolina Lagarrigue Salinas, con NIE Z0503003R declaro de manera responsable que el/la presente Trabajo de Fin de Máster (TFM) titulado:

Optimización del uso de conchas de ostras para la remediación de aguas afectadas por drenaje ácido de mina

es el resultado de mi trabajo intelectual personal y creativo, y ha sido elaborado de acuerdo con los principios éticos y las normas de integridad vigentes en la comunidad académica y, más específicamente, en la Universidad Complutense de Madrid.

Soy, pues, autor del material aquí incluido y, cuando no ha sido así y he tomado el material de otra fuente, lo he citado o bien he declarado su procedencia de forma clara -incluidas, en su caso, herramientas de inteligencia artificial-. Las ideas y aportaciones principales incluidas en este trabajo, y que acreditan la adquisición de competencias, son mías y no proceden de otras fuentes o han sido reescritas usando material de otras fuentes.

Asimismo, aseguro que los datos y recursos utilizados son legítimos, verificables y han sido obtenidos de fuentes confiables y autorizadas. Además, he tomado medidas para garantizar la confidencialidad y privacidad de los datos utilizados, evitando cualquier tipo de sesgo o discriminación injusta en el tratamiento de la información.

En Madrid, a 30 de Julio del 2024

FIRMA



INDICE

Tabla de Ilustraciones	iv
Agradecimientos	v
Resumen	vi
1 Introducción	1
2 Objetivos	3
3 Zona de Estudio	5
3.1 Geología del distrito minero de mazarrón	5
3.2 Actividad Minera	6
3.3 Clima	6
4 Material y Metodología	8
4.1 Descripción de materiales	8
4.2 Diseño experimental	9
4.3 Primer experimento: evaluación del tamaño	9
4.4 Segundo experimento: proporción concha: DAM	11
4.5 Composición química de las cáscaras de ostras	11
4.6 Determinaciones analíticas generales en aguas	12
4.7 Determinación del contenido en EPTs	12
4.8 Análisis estadístico	13
5 Resultados	14
5.1 Caracterización geoquímica DAM y ostras	14
5.1.1 Agua de mina	14
5.1.2 Caracterización geoquímica de las cáscaras de ostras	14
5.2 Ensayo 1: optimización del tamaño de ostra	15
5.3 Ensayo 2: Variación de Tamaños de Fragmento y Proporción DAM/Ostras	18
5.3.1 Resultados desarrollados en cuanto al tamaño de fragmento de DAM/ostras.	18
5.4 Resultados estadísticos	30
6 Discusión	32
7 Conclusiones	37
8 Referencias	38

Tabla de Ilustraciones

Ilustración 1: Diagrama del esquema de trabajo a desarrollar en el presente trabajo para desarrollar los objetivos planteados.	4
Ilustración 2: Ubicación del distrito minero Mazarrón y donde fue recogida la muestra de drenaje ácido, localizado en la Región de Murcia, España.	7
Ilustración 3: Drenaje ácido de mina formado en el distrito minero de Mazarrón, Murcia. Imagen extraída de IGEO.	8
Ilustración 4: Fragmentos de conchas de ostras de diferentes tamaños utilizados para el diseño experimental, en los cuales se ilustra la concha de ostra como tal y los tamaños seleccionados para el análisis de remediación.	10
Ilustración 5: Matriz de correlación realizada con las variables pH, Eh, CE, EPTs, tamaño de fragmento de concha de Ostras y Proporción Ostras:DAM	31

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a mi tutora, Luz García Lorenzo, por poder trabajar con este tema que tanto nos involucra como geólogos y el medio ambiente, además de su excelente disposición y apoyo en el día a día tanto en el ámbito profesional como personal. Así como agradecer a los funcionarios del laboratorio Carmen y Pedro, por su gran disposición y por hacer este proceso agradable y entretenido.

En segundo lugar, a los profesores del Máster y a mis compañeros por hacer de este máster una maravillosa experiencia, por todo el apoyo y cariño que he encontrado en el antiguo continente. En particular me gustaría agradecer a los profesores Esperanza Montero, María José Huertas, José María Esbri, Álvaro Márquez y Javier Chivelet por los cursos realizados y por todo el compromiso entregado.

Por último, a mi familia en Chile por estar de algún u otra forma presente y atentos a cada paso o salida a campo, y a mi marido, Juan Pablo Aravena, por todo tu cariño, apoyo y por siempre impulsarme a ser mejor persona y profesional.

Resumen

El presente estudio tiene como objetivo investigar la reutilización de conchas de ostras, transformándolas de un residuo a un subproducto, para la remediación del drenaje ácido de mina (DAM). Para alcanzar este objetivo, se llevaron a cabo dos experimentos que evaluaron la capacidad de las conchas de ostras para neutralizar el DAM de acuerdo con (1) el tamaño de los fragmentos de las conchas y (2) la proporción de mezcla entre el DAM y las conchas.

Los resultados mostraron diferencias en la efectividad de la neutralización del DAM dependiendo del tamaño de los fragmentos de conchas de ostras. Los fragmentos menores a 0.063 mm, en proporciones de 1:1 y 1:2, lograron elevar el pH del DAM, facilitando la precipitación de iones metálicos como Fe^{3+} y Zn^{2+} . Además, se observó una considerable reducción en la conductividad eléctrica (CE) del DAM.

Los resultados mostraron diferencias en la efectividad de la neutralización del DAM dependiendo del tamaño de los fragmentos de conchas de ostras. Los fragmentos menores a 0.063 mm, en proporciones de 1:1 y 1:2, lograron elevar el pH del DAM, facilitando la precipitación de iones metálicos como Fe^{3+} y Zn^{2+} . Además, se observó una considerable reducción en la conductividad eléctrica (CE) del DAM.

Los fragmentos de conchas entre 0.063 mm y 0.25 mm también mostraron una capacidad considerable para elevar el pH del DAM. En proporciones de 1:2 y 1:5, el pH alcanzado fue suficiente para precipitar Fe^{3+} , aunque menos efectivo para Zn^{2+} . La reducción en la conductividad eléctrica (CE) fue notable en este caso. Los fragmentos de conchas entre 0.125 mm y 0.250 mm presentaron una efectividad moderada, si bien si lograron aumentar el pH del DAM.

Por otro lado, los fragmentos mayores a 0.50 mm resultaron ser los menos efectivos en la neutralización del DAM. En proporciones de 1:10 y 1:25 el incremento en el pH fue mínimo, y la capacidad de precipitación de iones metálicos como Fe^{3+} y Zn^{2+} fue limitada. La reducción de la CE fue la más baja entre todos los tamaños de fragmentos evaluados.

La investigación realizada nos permite concluir que las conchas de ostras son un material viable y efectivo para la remediación del DAM, proporcionando una solución técnica y económica al problema del DAM, al mismo tiempo que fomenta la sostenibilidad mediante la integración de prácticas de economía circular.

Abstract

The present study aims to investigate the reuse of oyster shells, a byproduct, for the remediation of acid mine drainage (AMD). To achieve these objectives, two experiments were conducted to evaluate the capacity of oyster shells to neutralize AMD based on (1) the size of the shell fragments and (2) the mixing ratio between AMD and the shells.

The results showed differences in the effectiveness of AMD neutralization depending on the size of the oyster shell fragments. Fragments smaller than 0.063 mm, in ratios of 1:1 and 1:2, were able to raise the pH of the AMD, facilitating the precipitation of metal ions such as Fe^{3+} and Zn^{2+} . Additionally, a considerable reduction in the electrical conductivity (CE) of the AMD was observed.

Shell fragments between 0.063 mm and 0.25 mm also demonstrated a significant capacity to raise the pH of the AMD. In ratios of 1:2 and 1:4, the pH achieved was sufficient to precipitate Fe^{3+} , though less effective for Zn^{2+} . The reduction in CE was notable in this case. Shell fragments between 0.125 mm and 0.250 mm showed moderate effectiveness, managing to increase the pH of the AMD.

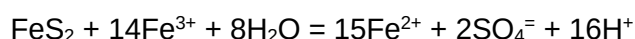
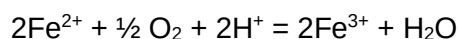
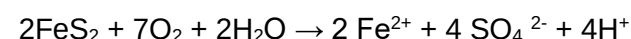
On the other hand, fragments larger than 0.50 mm proved to be the least effective in neutralizing the AMD. In ratios of 1:10 and 1:20, the increase in pH was minimal, and the capacity to precipitate metal ions such as Fe^{3+} and Zn^{2+} was limited. The reduction in CE was the lowest among all the fragment sizes evaluated.

The research concludes that oyster shells are a viable and effective material for AMD remediation. This approach provides a technical and economic solution to the AMD problem while promoting sustainability through the integration of circular economy practices

1 Introducción

El drenaje ácido de mina (DAM) es un problema ambiental significativo en las últimas décadas, y ha captado la atención de numerosas investigaciones debido a su importancia tanto ambiental como económica (Evangelous y Zhang, 1995; Evangelous, 1998; Preint y Mull, 1998; Holmes y Crundwell, 2000; Rimstidt y Vaughan, 2003). Este fenómeno puede ocurrir de manera natural por la oxidación de minerales sulfurosos, o ser consecuencia de la actividad minera, donde los sulfuros metálicos se exponen al oxígeno atmosférico (O₂) y agua (Aduvire, 2006).

El drenaje ácido, se expresa mediante las siguientes reacciones químicas:



El DAM constituye una grave amenaza ambiental, ya que contamina el ecosistema y las fuentes hídricas, tanto superficiales como subterráneas. Esto se debe a que presenta valores de pH entre 1.5 y 6, lo que genera una gran cantidad de acidez a partir de la formación de ácido sulfúrico, y elevadas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) como cobre, plomo y cadmio, los cuales son móviles a valores de pH bajos (Leal, 2019).

Uster y colaboradores (2017) indican que existen dos formas de tratar la formación de DAM: (1) la prevención y (2) la remediación/tratamiento. Aunque la mejor estrategia es la prevención de la formación del drenaje ácido, en la práctica, esto no siempre es factible. Por ello, ante la emergencia ambiental, es crucial enfocarse en su tratamiento. El tratamiento puede ser pasivo o activo; el pasivo implica procesos naturales y biológicos, mientras que el activo requiere la adición continua de sustratos alcalinos para neutralizar el pH y, posteriormente, eliminar los EPTs solubles.

Para reducir el riesgo de contaminación de las aguas existe una necesidad eficiente de tratamiento DAM, por lo cual, se han realizado múltiples trabajos orientados a la remediación mediante diferentes procesos. Se han desarrollado métodos como la precipitación química (Matlock *et al.*, 2002; Bologo *et al.*, 2012), intercambio iónico (Pollio y Kunin, 1967; Gaikwad *et al.*, 2010), ósmosis inversa (Zhang *et al.*, 2007) y métodos biológicos (Chang *et al.*, 2000; Foucher *et al.*, 2001). Sin embargo, estas tecnologías son de alto costo, ineficientes o perjudiciales para el medio ambiente. Por

otro lado, la adsorción es una gran metodología en el tratamiento de DAM debido a su simplicidad, sin daño ambiental y disponibilidad de una amplia gama de adsorbentes (Ghaedi *et al.*, 2006).

La concha marina es un material duro cuyo componente principal es el carbonato de calcio (CaCO_3) y posee características específicas; según Tudor *et al.*, (2006), las conchas marinas adsorben metales como Mn^{2+} a través de quimisorción, mientras que Zachara *et al.*, (1988) concluyeron que la adsorción de Zn^{2+} y Co^{2+} en las conchas marinas se lleva a cabo mediante el intercambio iónico con Ca^{2+} . Por lo tanto, el uso de conchas marinas como adsorbentes es económica y técnicamente viable debido a su bajo costo, abundancia en la naturaleza, y al hecho de que actualmente son consideradas como un residuo. Además, este material posee estructuras porosas intrínsecas que facilitan la captura de contaminantes. En el caso del tratamiento del DAM con conchas de ostras, se produce tanto precipitación química como adsorción de los EPTs.

En este contexto, la economía circular emerge como una solución viable y sostenible para abordar estos desafíos ambientales (Tiozzi, *et al.*, 2019), donde se promueve el aprovechamiento o reutilización de residuos que normalmente serían descartados. Por lo tanto, es importante destacar que, al integrar estos residuos en procesos de remediación ambiental, no solo se reduce el impacto negativo de estos residuos en el entorno, sino que también se contribuye a la mitigación de uno de los problemas más persistentes en la minería. Así, la implementación de prácticas de economía circular no solo optimiza el uso de recursos, sino que también fomenta un desarrollo más sustentable.

2 Objetivos

El objetivo principal de este estudio es investigar la reutilización de conchas de ostras, transformándolas de un residuo a un subproducto, para la remediación de aguas afectadas por drenaje ácido de mina (DAM). Para ello, se ha evaluado la capacidad de las conchas de ostras para neutralizar el DAM mediante la precipitación química y la adsorción de elementos potencialmente tóxicos (EPTs), considerando diferentes tamaños de fragmentos y proporciones de mezcla entre el DAM y las conchas.

Este objetivo se ha conseguido a través de los siguientes objetivos parciales:

1. **Evaluar la efectividad de la remediación de aguas afectadas por DAM por medio de conchas de ostras en función del tamaño de los fragmentos:** a partir de las conchas originales, se han obtenido por molienda y tamizado 7 tamaños distintos de fragmentos de concha de ostras con el fin de determinar su capacidad en la neutralización del drenaje ácido de mina en una proporción 1:2.
2. **Optimizar la tecnología de remediación mediante la evaluación de la efectividad de diferentes proporciones agua ácida-concha de ostra:** Con el fin de identificar la proporción más eficiente en la neutralización del efluente contaminado y para los distintos tamaños de cáscara, se ha evaluado la eficacia de la remediación utilizando distintas proporciones de agua ácida: conchas de ostras.

La efectividad de ambos objetivos se ha evaluado mediante la evolución del pH, la conductividad eléctrica (CE) y el contenido de Zn y Fe solubles. El Zn se ha seleccionado como indicador del comportamiento geoquímico de elementos divalentes y el Fe como indicador de elementos trivalentes.

3. **Determinar el tamaño de fragmento y la proporción drenaje/ostras óptimas para la remediación del drenaje ácido:** Con los resultados de los objetivos anteriores, se ha identificado la combinación más efectiva de tamaño de fragmento de concha y proporción drenaje/ostras para maximizar la eficiencia del proceso de remediación.

De acuerdo con lo expuesto, se propone un plan de trabajo (Ilustración 1) que incluye los siguientes pasos: la caracterización geoquímica del drenaje ácido de mina y las conchas de ostras, y la realización de dos experimentos para optimizar el uso de ostras en la remediación del DAM. Estos experimentos consisten en analizar diferentes tamaños de fragmentos de conchas de ostras y en evaluar la efectividad de diversas proporciones de DAM y ostras. Finalmente, en ambos ensayos se determinarán los mejores escenarios para el uso de estos fragmentos de ostras en función de los parámetros de pH, potencial redox (Eh), conductividad (CE) y contenido de elementos potencialmente tóxicos (EPTs).

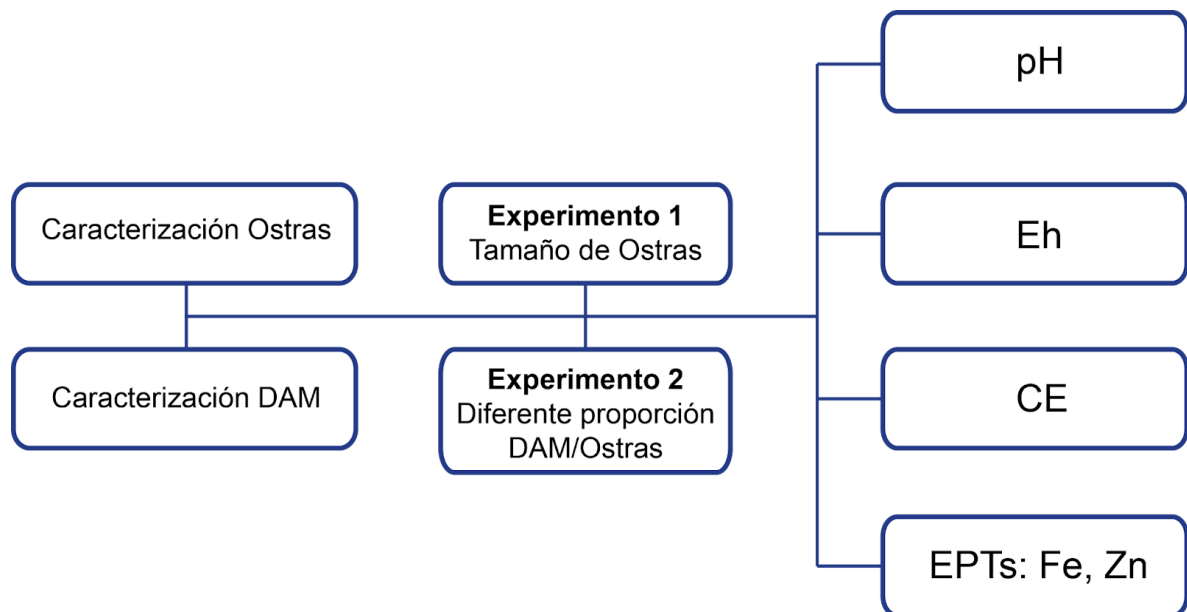


Ilustración 1: Diagrama del esquema de trabajo a desarrollar en el presente trabajo para desarrollar los objetivos planteados.

3 Zona de Estudio

La zona de estudio corresponde a la antigua mina “Talía”; ubicada en el municipio Mazarrón perteneciente a la Región de Murcia, que está situado en el sureste de España en la comarca natural del Bajo Guadalentín (Ilustración 2).

3.1 Geología del distrito minero de mazarrón

La zona de estudio (Ilustración 2) se encuentra en el dominio suroccidental de la Cordillera Bética, una formación montañosa que se originó durante el Oligoceno-Mioceno debido a la convergencia entre las placas de Eurasia y África. Esta área está compuesta por una serie de cabalgamientos con orientación suroeste-noreste, que elevan los dos complejos principales de la cordillera: Nevado-Filábride y Alpujárride (Espinosa Godoy *et al.*, 1973; Oyarzun, *et al.*, 2011).

Después del emplazamiento de los mantos y la disminución de los esfuerzos compresivos, se produjo una fase de colapso gravitacional de la cadena montañosa, lo que facilitó el desarrollo de un cinturón volcánico. Este cinturón volcánico presenta afloramientos que se extienden desde la zona de Cabo de Gata hasta el distrito minero La Unión (Murcia), y se caracteriza por un magmatismo calcoalcalino que se vuelve progresivamente más potásico hacia el noreste (Oyarzun, *et al.*, 2011).

Las estructuras volcánicas del cinturón incluyen pitones y domos, acompañados de depósitos de rocas piroclásticas y, ocasionalmente, coladas de lava (Oyarzun, *et al.*, 2011). Litológicamente, se trata de andesitas, dacitas y riodacitas.

Asociada a la actividad volcánica en la zona, se produce una intensa actividad hidrotermal muy sulfurada, que provoca la alteración de la roca volcánica y, en algunos casos, la formación de mineralizaciones. Estas mineralizaciones son yacimientos de tipo epitermal de Pb, Zn, Ag y Fe, con estructuras en venas y stockworks, o en mantos (Oyarzun *et al.*, 1995; López García *et al.*, 2009). Los minerales de mena principales son pirita, esfalerita, galena argentífera y magnetita, asociados a caolinita, alunita, cuarzo, siderita, calcita y yeso; en los yacimientos en forma de mantos, también se encuentran greenalita y minnesotaita, y como minerales secundarios aparecen cerusita, anglesita, azurita y malaquita (López y Oyarzun, 2018).

3.2 Actividad Minera

La explotación de las mineralizaciones de Mazarrón se comienza antes del siglo VI a.c., sirviendo la zona como un punto comercial estratégico por los fenicios, y su extracción fue posteriormente continuada por los romanos a partir del siglo II a.c.

Esta actividad minera dejó importantes depósitos de residuos mineros, durante los siglos XV y XVI se extrajo principalmente alumbre, cuyo mercado sufrió un gran impulso por su demanda en la industria textil y en la pintura. Mientras, que en el siglo XVIII se comenzó la explotación de los residuos de la extracción del alumbre para obtener Pb y Zn. Sin embargo, toda la actividad minera de esta zona finalizó en los años 50.

La minería en Mazarrón fue principalmente subterránea con pozos y galerías que alcanzaron profundidades de unos 500 m, se llevaron a cabo diversas operaciones para la extracción de Pb, Zn, Ag y alunita (Oyarzun *et al.*, 2009).

3.3 Clima

La zona de Mazarrón posee clima mediterráneo, caracterizado por veranos secos y moderación de las temperaturas por influencia del mar Mediterráneo. Las precipitaciones varían de un año a otro y están en el rango de 185 a 310 mm mientras que las temperaturas medias anuales son del orden de 16,5 - 18,8 °C; lo cual es de particular interés frente al análisis y distribución de los EPTs presentes en la zona, debido a que estas lluvias ayudan a la formación del DAM y a la potencial movilización de estos mismos.

Además, los procesos de evaporación de las aguas procedentes de las lluvias favorecen la formación de eflorescencias, principalmente sulfatos, que presentan un alto contenido de metales potencialmente tóxicos (MPT). Estos elementos tóxicos sustituyen a otros elementos formadores de sales, y estas sales solubles representan un foco de contaminación secundario. Cuando ocurren nuevas lluvias, los elementos tóxicos acumulados en su interior se liberan al medio ambiente, incrementando la contaminación.



Ilustración 2: Ubicación del distrito minero Mazarrón y donde fue recogida la muestra de drenaje ácido, localizado en la Región de Murcia, España.

4 Material y Metodología

4.1 Descripción de materiales

Los materiales utilizados en el presente trabajo incluyen una muestra de agua del distrito minero de Mazarrón (Ilustración 3), fue obtenido en la porción Noreste del distrito minero, cercano al acceso vehicular de la zona y a la carretera RM-607 (Ilustración 2). En esta zona existe una piscina donde se concentró el drenaje ácido y en su parte media se obtuvo una muestra de 5 litros.

Las conchas de ostras empleadas para la estabilización de las aguas son procedentes de Mont Saint Michel, Francia, la cuales fueron proporcionadas por la profesora María Isabel Benito del Área de Estratigrafía de la Facultad de Ciencias Geológicas.



Ilustración 3: Drenaje ácido de mina formado en el distrito minero de Mazarrón, Murcia. Imagen extraída de IGEO.

4.2 Diseño experimental

Para analizar la efectividad de las conchas de ostras como remediador de aguas afectadas por DAM se plantearon dos experimentos. El primero se enfocó en evaluar la evolución del pH, CE y contenido en Zn y Fe con diferentes tamaños de fragmento de concha, y el segundo en determinar la proporción óptima de agua ácida:ostra para los distintos tamaños.

4.3 Primer experimento: evaluación del tamaño

Para la realización de este ensayo, se han seleccionado 7 fracciones de tamaño de ostra (Ilustración 4): mayor a 2 mm, entre 2 y 1 mm, entre 1 y 0,5 mm, de 0,5 a 0,25 mm, entre 0,25 y 0,125 mm, tamaño comprendido entre 0,125 y 0,063 mm y por último, la fracción menor a 0,063 mm.

La fragmentación y tamiz de las conchas de ostras fue realizada en el Taller de Petrología de la Facultad de Ciencias Geológicas de la UCM: la fragmentación fue realizada con el equipo con la machacadora de mandíbulas y mortero de ágata para los tamaños más pequeños. Para el tamizado, se utilizó la tamizadora electromagnética C.I.S.A con las mallas ASTM #10, #18, #35, #60, #125 y #230; donde se obtuvieron 200 gramos de cada tramo de tamaño.

El primer experimento llevado a cabo tuvo como finalidad evaluar la evolución del pH en una proporción 1:2 ostra: agua ácida con los distintos tamaños de cáscara mencionados: se seleccionaron 100 gramos de cada tamaño y se adicionaron 200 ml de drenaje ácido. Se hicieron mediciones de pH a los 15 minutos, 30 minutos, 45 minutos, 60 minutos, 90 minutos y a las 24h. La medida a las 24 horas se llevó a cabo con el fin de comprobar si los pH alcanzados tras la estabilización se mantenían en el tiempo. Durante el tiempo de medición las muestras se mantuvieron en constante agitación y a temperatura ambiente.

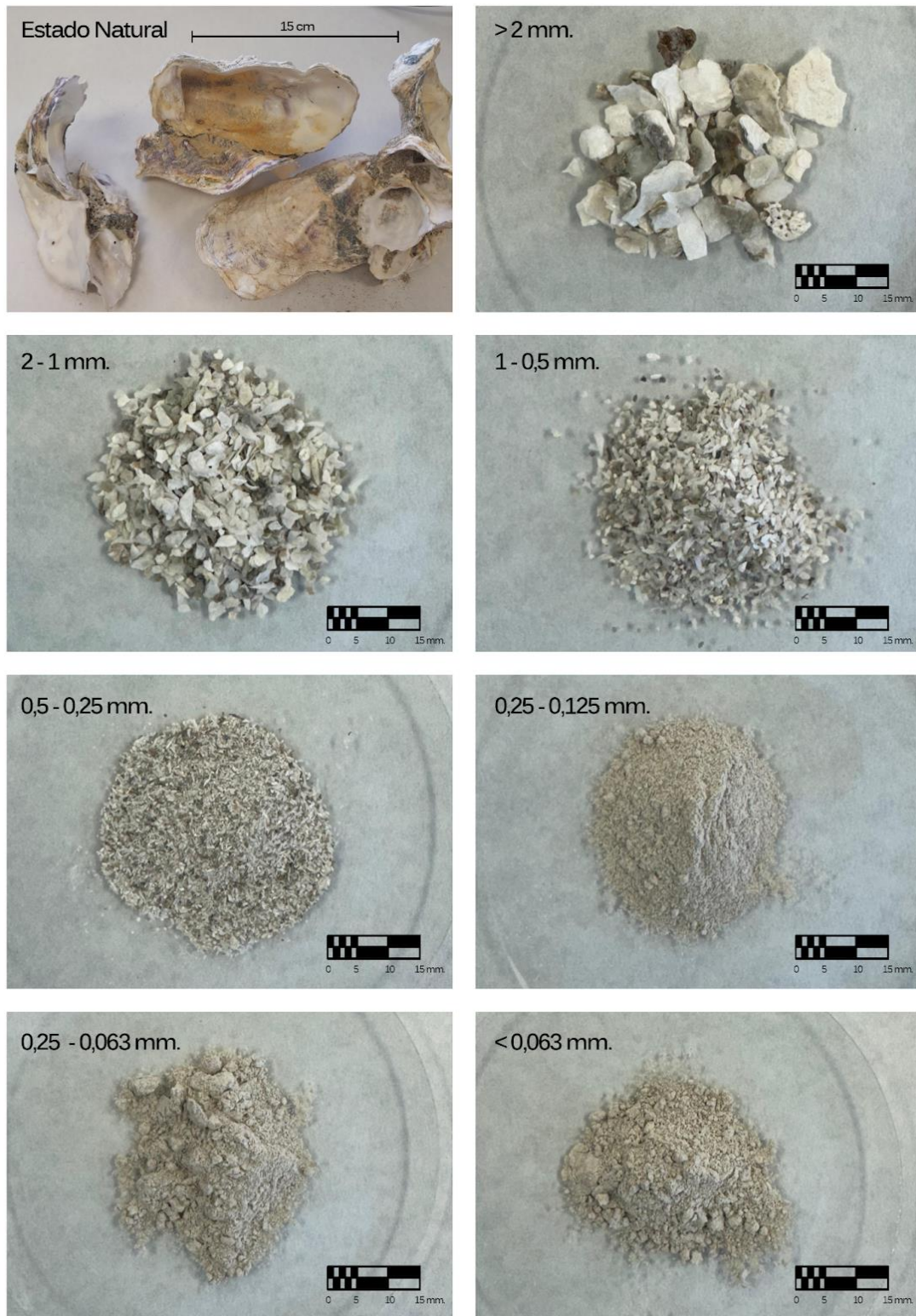


Ilustración 4: Fragmentos de conchas de ostras de diferentes tamaños utilizados para el diseño experimental, en los cuales se ilustra la concha de ostra como tal y los tamaños seleccionados para el análisis de remediación.

4.4 Segundo experimento: proporción concha: DAM

Se evaluó la proporción favorable/efectiva de concha y agua ácida; para ello, con cada tamaño de cáscara se realizaron los ensayos, con las siguientes proporciones drenaje/ostras: 1:1, 1:2; 1:5, 1:10, 1:25, 1:50, 1:100 y 1:200, tal y como se muestra en la Tabla 1. A cada uno de estos ensayos se les miden las propiedades de pH, Eh, CE y contenido de EPTs.

Tabla 1: Proporciones utilizadas para el análisis de la optimización de remediación con conchas de ostras frente al drenaje ácido de mina.

Proporción	Drenaje Ácido (ml)	Fragmento Ostras (gr)
1:1	25	25,00
1:2	30	15,00
1:5	25	5,00
1:10	25	2,50
1:25	25	1,00
1:50	25	0,50
1:100	25	0,25
1:200	40	0,20

4.5 Composición química de las cáscaras de ostras

Se ha realizado el análisis químico total de las cáscaras de ostras por medio de la técnica de Fluorescencia de Rayos X por dispersión de energía (FRX) con un analizador Hitachi X-MET8000. Las muestras se han analizado durante 45s con las metodologías Mining LE-FP y Soil-FP, la primera es necesaria para analizar los elementos mayores de interés (Ca y Fe, por ejemplo) y la siguiente para los elementos menores (Cu, Zn, S, Ag, Cd, Sb y Pb).

4.6 Determinaciones analíticas generales en aguas

Tanto a la muestra original de agua como a las obtenidas durante los experimentos mencionados en el apartado anterior se les determinó la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), el pH, el (Eh) y la CE. Para los últimos tres parámetros se utilizaron los instrumentos HANNA Instruments HI98190, ORION 290 A y HANNA HI 9033.

La determinación de la DBO₅ se basa en el método respirométrico que proporciona una medición directa del oxígeno consumido de los microorganismos de la muestra, en un ambiente cerrado, a una temperatura constante y en agitación. Para ello, se tomaron 250 ml de agua ácida que se introdujeron en la botella de incubación de 500 ml y se incubaron durante 5 días, tras los cuales se determinó el consumo de oxígeno llevado a cabo por los organismos.

4.7 Determinación del contenido en EPTs

Con las muestras de agua obtenidas después de los diferentes ensayos de remediación, se extrajo la fracción líquida que estuvo en contacto con las conchas de ostras para medir el contenido en EPTs. Para realizar este análisis, fue necesario filtrar la muestra, y para ello se utilizó, en primer lugar, una bomba de vacío con un filtro de 20 μm en los laboratorios de la UCM. Tras el filtrado en bomba de vacío, se centrifugaron y posteriormente se filtraron con filtro de nylon a 0,45 μm , obteniendo una alícuota final de 10 ml por cada muestra para posteriormente analizarlas en el espectrómetro de absorción atómica y determinar su contenido Fe, Zn, Cd y Pb.

Para la determinación de EPTs solubles se ha utilizado la técnica de espectrometría de absorción atómica con llama (AAS). Esta técnica utiliza la vaporización y la atomización térmica de una muestra líquida por una llama mediante el Espectrómetro iCE 3000 series. Los elementos analizados han sido Fe, Zn, Cd y Pb, dentro de estos elementos se pretende abarcar por lo menos un catión divalente y un catión trivalente (Zn y Fe, por ejemplo) para analizar el comportamiento de la concentración de estos EPTs frente a los resultados obtenidos de pH.

4.8 Análisis estadístico

Con los resultados obtenidos se ha realizado una matriz de correlaciones, teniendo en cuenta las siguientes variables: tamaño de fragmento, proporción agua:ostra, pH, Eh, CE y EPTs. Esta matriz se efectúa con el programa RStudio 2024.04.2-764 y R 3.6.0, utilizando el paquete Corrplot versión 0.92; RStudio funciona en el marco del software R. Este incluye una consola, editor de resaltado de sintaxis, herramientas para trazado, historial, depuración y la gestión del espacio de trabajo (R Core Team, 2020). Para esta matriz se determinó que los tamaños de fragmento se les determinó un valor de 1 al 7, siendo 1 el tamaño de fragmento más fino (menor a 0,063 m) y 7 representando el tamaño de fragmento más grande (mayor a 2 mm). Para el caso de la proporción, se utilizó el resultado de la fracción: donde 1:2 es igual a 0.5, 1:5 es 0.2, 1:10 es 0.1, 1:25 es 0.04, 1:50 es 0.02, 1:100 es 0.01 y, por último, 1 :200 es 0.005.

5 Resultados

Los resultados obtenidos se dividen en tres categorías, de acuerdo a como fue mencionado en la metodología; (1) análisis de la caracterización geoquímica del DAM y ostras, (2) ensayo de optimización del tamaño de cáscara y (3) ensayo de optimización del % de mezcla ostra:DAM para cada tamaño evaluado.

5.1 Caracterización geoquímica DAM y ostras

5.1.1 Agua de mina

Los resultados de la caracterización del agua ácida recogida en Mazarrón se recogen en la Tabla 2. La muestra presenta un pH ácido de 2.1, característico del drenaje ácido de origen minero. La conductividad eléctrica registrada fue de 415 mS/cm, indicando una alta presencia de sales disueltas, así como el valor del potencial redox, 276.7 mV, reflejó un carácter oxidante. Además, se han cuantificado altas concentraciones de Fe y Zn en solución, propias de aguas afectadas por el proceso de DAM. Además, la muestra presenta una elevada demanda biológica de oxígeno, lo que sugiere la presencia de bacterias y otros microorganismos catalizadores de la reacción química.

Tabla 2: Caracterización geoquímica DAM en la zona minera de Mazarrón.

Parámetro	pH	CE (mS cm ⁻¹)	Eh (mV)	Zn (mg L ⁻¹)	Fe (mg L ⁻¹)	DBO5 (mg L ⁻¹)
DAM	2.1	415	276.7	37441,14	21302,82	153

5.1.2 Caracterización geoquímica de las cáscaras de ostras

La composición química de las ostras empleadas en este trabajo se recoge en la Gráfico 1. Los elementos mayoritarios componen el 97,613% de las ostras, destacando ampliamente el calcio con 59,82 mg/kg y en segundo lugar el hierro con 1,49%; mientras que los elementos minoritarios componen en total un 2,386% de la muestra. De los elementos minoritarios, individualmente ninguna supera 1%; el máximo valor alcanzado es de 0,6425% del V y el menor valor es de 0,0005% del Se; y presentan un valor promedio de 0,068%.

El Gráfico 1 ilustra la composición de las conchas de ostras, donde en un 90,287% están compuestas por calcio, luego tenemos los elementos de Fe con 4,760%, Si con 1,266%, S con 0,970 %, Mg con 0,866% y V con 0,634%.

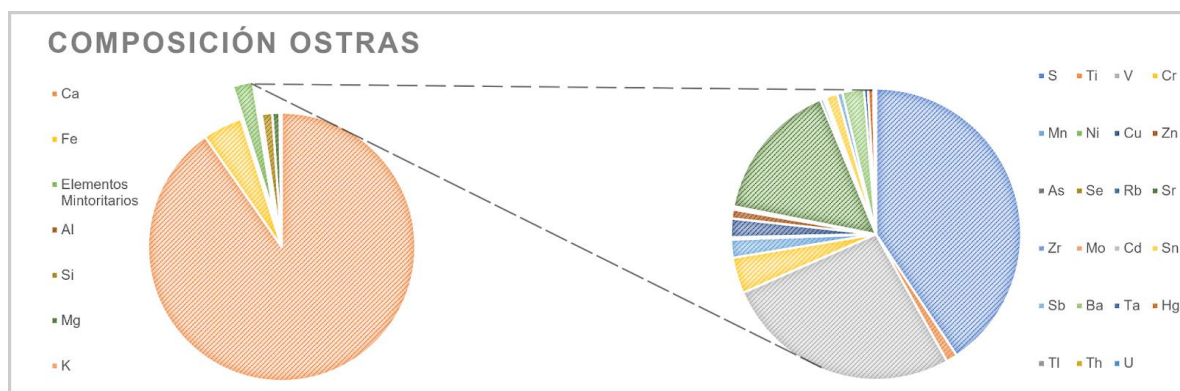


Gráfico 1: Ilustración de la composición química de las conchas de ostras, obtenida con DRX en los laboratorios de Geoquímica de la Universidad Complutense.

5.2 Ensayo 1: optimización del tamaño de ostra

La evolución de los valores de pH del agua al ponerla en contacto con las cáscaras de ostras de los distintos tamaños se recoge en la

Tabla 3 y en el Gráfico 2. Tras la adición de los fragmentos de concha de ostra, el pH del DAM aumenta significativamente durante los primeros 15 a 60 minutos, lo que indica una rápida neutralización inicial. A medida que el tiempo avanza, el pH tiende a estabilizarse, especialmente después de los primeros 120 minutos, alcanzando valores casi constantes en las últimas mediciones, llevadas a cabo a las 24 y 48 horas.

Los valores de pH van desde el valor original del DAM de 2,1 hasta alcanzar un valor máximo de 5,1 con los tamaños de 0,5 a 0,25 mm y menor a 0,063 mm, con un promedio de 4,4. En todos los casos, el pH del DAM aumenta con el tiempo después de la adición de los fragmentos de concha de ostra, y este incremento es más rápido durante los primeros 15 a 60 minutos, estabilizándose progresivamente.

Si se analizan los resultados en función del tamaño de ostra se observa que al emplear fragmentos >2mm, el incremento de pH es más lento y menos pronunciado que si se emplean fragmentos más pequeños. El pH final alcanza un valor de 3,9 a los 90 minutos, que se mantuvo estable hasta las 48h. Para el ensayo considerando un tamaño de concha entre 2 y 1 mm el incremento fue más rápido que en el caso

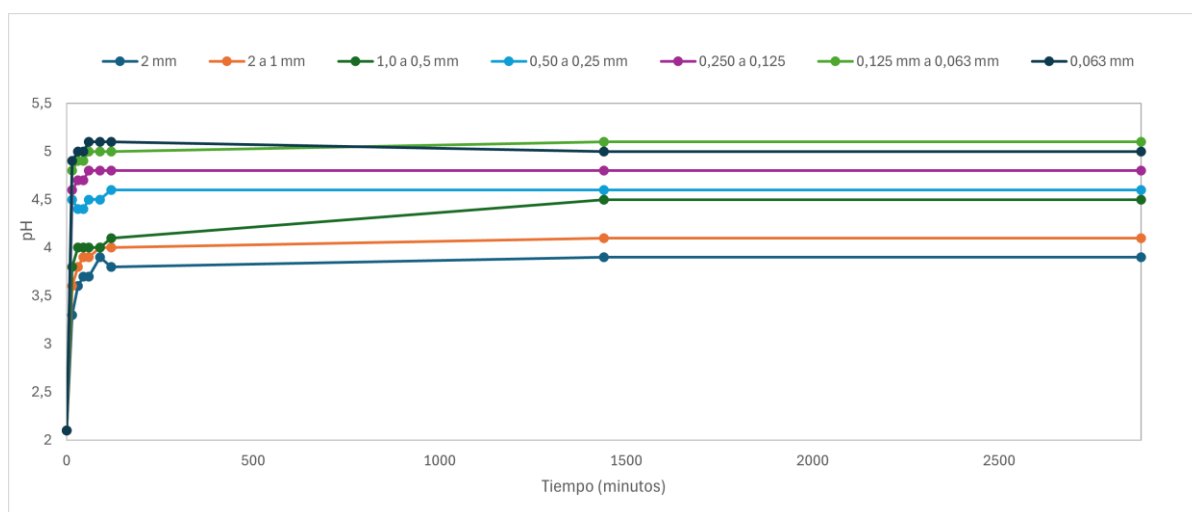
anterior. Se observó un rápido incremento en los primeros minutos hasta alcanzar 3,9 a los 60 minutos y posteriormente se produjo un pequeño ascenso hasta 4.1 a las 48h, valor que se mantuvo estable en el tiempo. Los fragmentos de 1 mm a 0,5 mm presentan un incremento de pH aún más significativo, alcanzando 4,5 a los 60 minutos, y manteniéndose en 4,6 más allá de 48 horas. Los fragmentos de 0,5 mm a 0,25 mm muestran una mayor capacidad de neutralización, con un pH que alcanza 4,5 a los 15 minutos. Los fragmentos de 0,25 mm a 0,125 mm incrementan rápidamente el pH a 4,8 en los primeros 30 minutos y se mantienen estables desde ese momento. Los fragmentos de 0,125 mm a 0,063 mm muestran el mayor incremento del pH, alcanzando 5,1 a las 48 horas llegando a 5,0 durante los primeros 60 minutos, y los fragmentos menores de 0,063 mm tienen una capacidad similar, alcanzando un pH de 5,1 a los 60 minutos

Los fragmentos de concha de ostra de menor tamaño son más efectivos para aumentar el pH del DAM debido a la mayor superficie de contacto que facilita una reacción química más rápida. En todos los tamaños de fragmentos, el pH tiende a estabilizarse después de las primeras horas de tratamiento, sugiriendo que la mayor parte de la neutralización ocurre en las primeras etapas del experimento. Los fragmentos más pequeños (<0,125 mm) son los más eficientes en neutralizar el pH ácido del DAM, mientras que los fragmentos más grandes (>2 mm) son menos efectivos.

Tabla 3: Resultados del pH obtenido a los 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 1440 y 2880 minutos para distintos tamaños de fragmentos de concha de ostras, donde se utilizó una proporción 1:2, con 200 ml de DAM y 100 gr de Ostras.

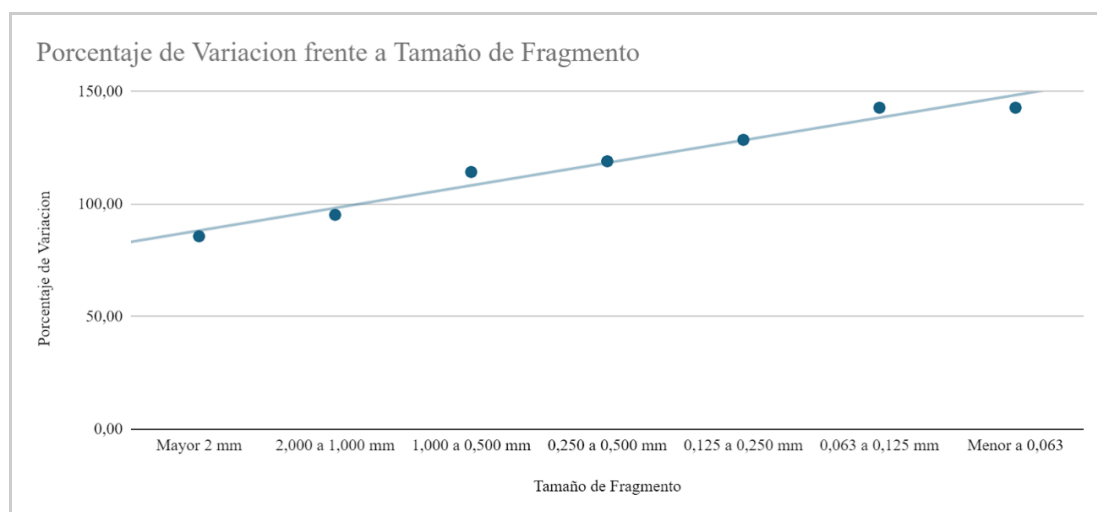
Tamaño		T ₀	T ₁₅	T ₃₀	T ₄₅	T ₆₀	T ₉₀	T ₁₂₀	T ₁₄₄₀	T ₂₈₈₀
>2 mm		2,1	3,3	3,6	3,7	3,7	3,9	3,8	3,9	3,9
2 mm	1 mm	2,1	3,6	3,8	3,9	3,9	4,0	4,0	4,1	4,1
1,0 mm	0,5 mm	2,1	3,8	4,0	4,0	4,0	4,0	4,1	4,5	4,5
0,50 mm	0,25 mm	2,1	4,5	4,4	4,4	4,5	4,5	4,6	4,6	4,6
0,25 mm	0,125 mm	2,1	4,6	4,7	4,7	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8
0,125 mm	0,063 mm	2,1	4,8	4,9	4,9	5,0	5,0	5,0	5,1	5,1
0,063 mm		2,1	4,9	5,0	5,0	5,1	5,1	5,1	5,0	5,0

Gráfico 2: Estabilización del pH posterior al contacto DAM - fragmento de conchas ostras durante 48 horas.



El Gráfico 3 muestra la relación entre el porcentaje de variación del pH y el tamaño de los fragmentos de concha de ostra utilizados en el tratamiento del drenaje ácido de mina. Se observa una tendencia lineal ascendente, a medida que disminuye el tamaño de los fragmentos, el % de variación aumenta, corroborando que los fragmentos más pequeños son más efectivos para incrementar el pH. Los fragmentos mayores a 2 mm presentan la menor variación, con un incremento de aproximadamente 60%. En contraste, los fragmentos de tamaño menor a 0,063 mm muestran la mayor variación, con un incremento cercano al 150%. Los fragmentos de tamaño entre 2 mm y 1 mm registran un incremento del 80%, mientras que aquellos entre 1 mm y 0,5 mm alcanzan un 100%. Para los fragmentos de 0,25 mm a 0,5 mm, el incremento es de aproximadamente 120%, y los de 0,125 mm a 0,25 mm tienen un incremento del 130%.

Gráfico 3: Variación del pH con respecto a su valor original del drenaje ácido, siendo 0,00% el valor de pH original del DAM y, por lo tanto, hace referencia a que no presenta ninguna variación.



5.3 Ensayo 2: Variación de Tamaños de Fragmento y Proporción DAM/Ostras

En la Tabla 4 a la Tabla 10 y los Gráfico 4 al Gráfico 10 se proporcionan los resultados obtenidos para cada tamaño y proporción DAM-ostras de acuerdo con el segundo ensayo, los resultados serán detallados de acuerdo con cada variable utilizada: pH, Eh, CE y EPTs. De manera general, para las proporciones 1:1, 1:2 y 1:5 no fue posible obtener los parámetros químicos debido a que se generó una pasta espesa que imposibilitó su filtrado y por ende la medición de parámetros.

Con respecto a los EPTs, el análisis de su concentración fue posible de realizar para las proporciones de 1:200, 1:100, 1:50 y 1:25 en todos los tamaños de fragmento; debido que para las demás no fue posible obtener una muestra líquida considerable. Sin embargo, para el caso de los fragmentos de mayor tamaño (mayor a 2 mm) no fue posible obtener una muestra líquida para las proporciones 1:2, 1:5 y 1:10.

Se determinaron los contenidos en Zn, Fe, Pb y Cd, estando para Pb y Cd los valores por debajo del límite de detección del aparato. Por ello, el trabajo se ha centrado en Fe como elemento trivalente y Zn como divalente.

5.3.1 Resultados desarrollados en cuanto al tamaño de fragmento de DAM/ostras.

- Mayor a 2 mm:** el pH obtenido en todas las proporciones va desde el valor original del DAM de 2,1 hasta un máximo de 3,6; con un incremento del 71%. Estos

incrementos de pH se han cuantificado en las proporciones desde la 1:1 a la 1:10 ya que para ratios mayores (de 1:25 a 1:200) no se ha observado un incremento en el pH del agua (*Tabla 4*).

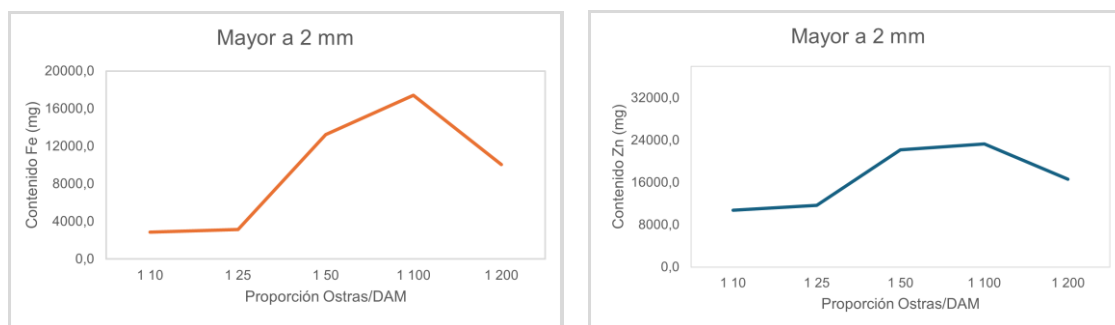
Con respecto al Eh, los valores fluctúan desde 133 a 41 mV, este parámetro en todas las proporciones refleja una variación importante respecto al valor inicial del DAM (276.7 mV) desde un 52% hasta un 85%; su valor disminuye de acuerdo aumenta la proporción de ostras en cada ensayo. Por otro lado, el CE varía desde 139 mS cm⁻¹ a 111 mS cm⁻¹, representando una variación de un 66% a un 73% de su valor original, generando su menor valor en la proporción 1:5, en comparación a los valores anteriores los resultados mantienen el mismo orden de magnitud y muestran leves variaciones entre las diferentes proporciones (*Tabla 4*).

Tabla 4: Resultados Ensayo 2 tamaño de fragmento mayor a 2 mm y las diferentes proporciones DAM/Ostras seleccionadas; con los respectivos parámetros de pH, Eh, CE y EPTs. Donde para Fe% y Zn% es la variación en porcentaje respecto al valor original del DAM.

Tamaño Fragmento	Proporción	pH	Eh (mV)	CE (mS cm ⁻¹)	Fe (mg L ⁻¹)	ΔFe %	Zn (mg L ⁻¹)	ΔZn %
Mayor a 2 mm	1:1	3,4	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	1:2	3,6	41,9	129,0	13006,6	-39	nd	nd
	1:5	2,5	105,3	111,0	4225,4	-71	nd	nd
	1:10	2,2	128,7	121,8	2879,4	-87	10767,8	-72
	1:25	2,1	130,7	124,0	3152,8	-86	11693,8	-68
	1:50	2,1	133,7	135,0	13260,2	-38	22156,4	-51
	1:100	2,1	132,4	140,0	17414,3	-19	23315,5	-38
	1:200	2,1	132,7	139,0	10043,1	-53	16622,4	-56

El contenido de Fe y Zn muestra una tendencia similar en su variación con respecto a las proporciones de mezcla. Ambos elementos presentan un aumento en la concentración en la proporción 1:100, que se mantiene estable, y una disminución notable en la proporción 1:25 (Gráfico 4). En el caso del Fe, se observa un leve aumento en su concentración en la proporción 1:10. Todos los valores son menores en comparación con los iniciales (Tabla 1). La concentración de Fe varía de 17,414 mg L⁻¹ a 4,225 mg L⁻¹, lo que representa una disminución de su valor original del 19% al 87%, con el valor más bajo registrado en la proporción 1:10. Para el Zn, las concentraciones fluctúan entre 23,315.5 mg L⁻¹ y 11,693.8 mg L⁻¹, lo que representa una disminución del 38% al 72% de su valor original. La mayor reducción de Zn también se obtuvo en la proporción 1:10 (Gráfico 4).

Gráfico 4: Contenido de Fe (color naranja) y Zn (color azul) para tamaños de fragmentos de ostras mayores a 2 mm y sus respectivas proporciones Ostras/DAM. Representación Gráfica de los EPTs de la tabla 4.



- b. **Entre 2 a 1 mm:** El pH obtenido en todas las proporciones varía desde el valor original de 2,1 hasta un máximo de 5,0, lo que representa un aumento de hasta un 138%. Se observan cambios significativos en este parámetro desde la proporción 1:2 hasta 1:25, mientras que, en proporciones inferiores a éstas, el valor del pH permanece igual al original (Tabla 5).

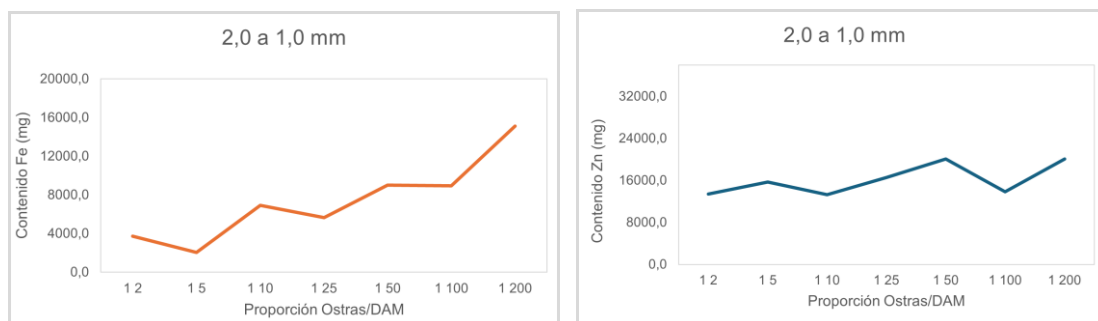
En cuanto al Eh, los valores fluctúan desde 131,0 mV hasta 28,8 mV. Este parámetro refleja una variación importante respecto al valor inicial del DAM (276,7 mV), con una disminución que va desde un 52% hasta un 89%. El valor del Eh disminuye a medida que aumenta la proporción de ostras en cada ensayo, alcanzando su valor más bajo en la proporción 1:5. Por otro lado, la CE varía desde 156 mS cm⁻¹ hasta 128 mS cm⁻¹, representando una variación de un 69% a un 73% de su valor original. En las proporciones desde la 1:2 a 1:25 el valor de la CE es menor a 100 mS cm⁻¹ y disminuye progresivamente (Tabla 5).

Tabla 5: Resultados Ensayo 2 tamaño de fragmento mayor a 2 mm y las diferentes proporciones DAM/Ostras seleccionadas; con los respectivos parámetros de pH, Eh, CE y EPTs. Donde para Fe% y Zn% es la variación en porcentaje respecto al valor original del DAM.

Tamaño Fragmento	Proporción	pH	Eh (mV)	CE (mS cm ⁻¹)	Fe (mg L ⁻¹)	ΔFe %	Zn (mg L ⁻¹)	ΔZn %
2,0 a 1,0 mm	1:1	nd	Nd	Nd	nd	nd	nd	nd
	1:2	5,0	33,7	128,8	3740,9	-83	13387,5	-65
	1:5	3,9	28,8	146,3	2039,7	-91	15672,2	-59
	1:10	3,6	47,5	149,3	6907,7	-68	13295,0	-65
	1:25	2,8	90,7	148,9	5641,8	-74	16565,9	-56
	1:50	2,2	123,0	156,7	9001,9	-58	20093,9	-47
	1:100	2,1	126,3	151,0	8937,2	-58	13824,5	-64
	1:200	2,1	131,2	156,0	15125,4	-28	20093,9	-47

El contenido de Fe y Zn muestra una tendencia similar en su variación con respecto a la proporción. Se observa una primera disminución en la proporción 1:100, seguida de un aumento en la proporción 1:50, y luego una tendencia continua a la disminución (Gráfico 5). Sin embargo, en el caso del Fe, se aprecia una mayor disminución en comparación con el Zn. Todos los valores de EPTs son menores en comparación con los valores iniciales (Tabla 1). Para el Fe, los valores oscilan entre 15,125 mg L⁻¹ a 2,039.7 mg L⁻¹, lo que representa una disminución de su valor original del 28% al 91%, con el menor valor registrado en la proporción 1:5. En cuanto al Zn, los valores varían desde 20,093.9 mg L⁻¹ hasta 13,387.5 mg L⁻¹, representando una disminución del 65% al 72% de su valor original. La mayor reducción de Zn también se obtuvo en la proporción 1:10. Tanto el pH como el Eh y la CE muestran una mejora significativa con el aumento de la proporción de ostras, alcanzando niveles óptimos en las proporciones intermedias. La disminución de Fe y Zn es más efectiva en las proporciones donde se mantiene una mayor cantidad de ostras, con reducciones sustanciales respecto a los valores iniciales del DAM (Gráfico 5).

Gráfico 5: Contenido de Fe (color naranja) y Zn (color azul) para tamaños de fragmentos de ostras entre 2 a 1 mm y sus respectivas proporciones Ostras/DAM. Representación Gráfica de los EPTs de la Tabla 5.



- c. **Entre 1,0 a 0,5 mm:** el pH obtenido en todas las proporciones varía desde el valor original del DAM de 2,1 hasta un máximo de 4,3, lo que representa un aumento de hasta un 104%. Se observan cambios significativos en este parámetro desde la proporción 1:5 hasta 1:50, mientras que, en proporciones inferiores, el valor del pH permanece igual al original (Tabla 6).

En cuanto al Eh, los valores fluctúan desde 128,3 mV hasta 34,9 mV. Este parámetro refleja una variación importante respecto al valor inicial del DAM (276,7 mV), con una disminución que va desde un 53% hasta un 87%. El valor del Eh

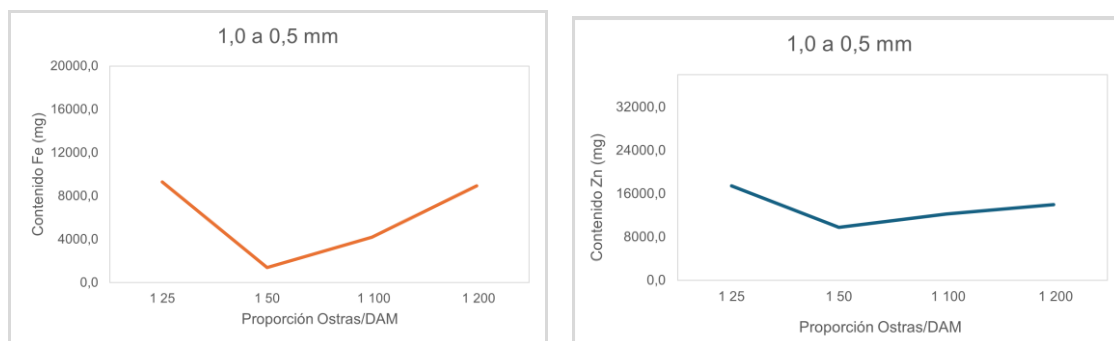
disminuye a medida que aumenta la proporción de ostras en cada ensayo, siendo más notable en las proporciones 1:5 a 1:50, y alcanzando el mínimo en la proporción 1:10. Por otro lado, la CE varía desde 152 mS cm⁻¹ hasta 121 mS cm⁻¹, representando una variación del 63% al 71% de su valor original. En las proporciones 1:5 a 1:10 se registraron los valores más bajos de CE (Tabla 6).

Tabla 6: Resultados Ensayo 2 tamaño de fragmento de 1,0 a 0,5 mm y las diferentes proporciones DAM/Ostras seleccionadas; con los respectivos parámetros de pH, Eh, CE y EPTs. Donde para Fe% y Zn% es la variación en porcentaje respecto al valor original del DAM.

Tamaño Fragmento	Proporción	pH	Eh (mV)	CE (mS cm ⁻¹)	Fe (mg L ⁻¹)	ΔFe %	Zn (mg L ⁻¹)	ΔZn %
1,0 a 0,5 mm	1:1	nd	nd	Nd	Nd	nd	nd	Nd
	1:2	nd	nd	Nd	Nd	nd	nd	Nd
	1:5	4,3	54,2	132,3	Nd	nd	nd	Nd
	1:10	3,8	34,9	121,2	Nd	nd	nd	Nd
	1:25	3,6	47,7	121,4	9308,8	-57	17450,6	-54
	1:50	3,0	78,4	144,7	1378,4	-94	9795,5	-74
	1:100	2,2	123,3	152,8	4204,7	-81	12256,8	-68
	1:200	2,1	128,3	152,9	8930,0	-59	13992,7	-63

En cuanto a los EPTs analizados, se observa una tendencia similar en su variación con respecto a la proporción. Hay una elevada disminución en la proporción 1:50, seguida de un aumento en la concentración (Gráfico 6). Sin embargo, en el caso del Fe, se aprecia una mayor disminución en comparación con el Zn. Todos los valores de EPTs son menores en comparación con los valores iniciales recogidos en la Tabla 1. Para el Fe, sus valores fluctúan de 8.930,0 mg L⁻¹ a 1.378,4 mg L⁻¹, lo que representa una disminución del 59% al 94%, registrando su menor valor en la proporción 1:50. En cuanto al Zn, los valores varían desde 13.387,5 mg L⁻¹ hasta 9.795,5 mg L⁻¹, representando una disminución del 63% al 74%, con la mayor reducción también obtenida en la proporción 1:50.

Gráfico 6: Contenido de Fe (color naranja) y Zn (color azul) para tamaños de fragmentos de ostras entre 1,0 a 0,5 mm y sus respectivas proporciones Ostras/DAM. Representación Gráfica de los EPTs de la tabla 6.



d. **Entre 0,50 a 0,25 mm:** El pH obtenido en todas las proporciones varía desde el valor original del DAM de 2,1 hasta un máximo de 5,1, lo que representa un aumento del 143%. Se observan cambios significativos en este parámetro desde la proporción 1:1 hasta 1:50; por debajo de la cual el pH es igual al original. Los valores máximos de pH se registraron en las proporciones 1:2 y 1:5, alcanzando valores de 5,0 y 5,1, respectivamente (Tabla 7).

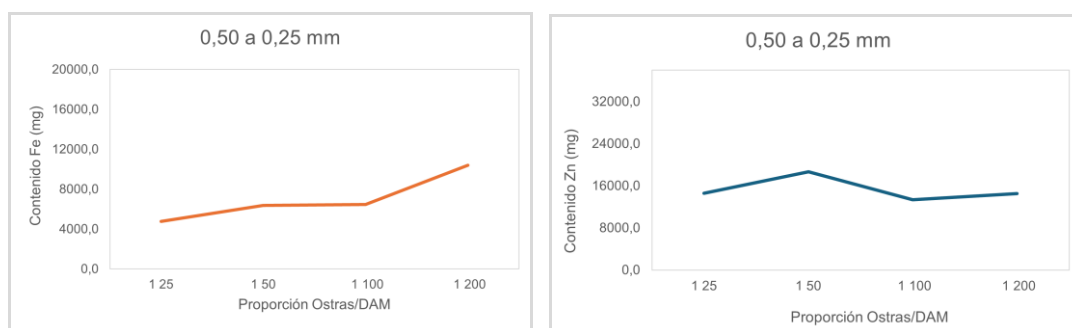
En cuanto al Eh, los valores fluctúan desde -8,9 mV hasta 151,4 mV. Este parámetro muestra una variación significativa respecto al valor inicial del DAM (276,7 mV), con una disminución que va desde un 103% hasta un 45%. El valor del Eh disminuye a medida que aumenta la proporción de ostras en cada ensayo, alcanzando condiciones reductoras en las proporciones de 1:5 a 1:1, con su valor más bajo registrado en la proporción 1:2. Por otro lado, la conductividad eléctrica varía desde 151 mS cm⁻¹ hasta 0,1 mS cm⁻¹, representando una variación del 63% al 99% de su valor original. Las proporciones 1:5 a 1:2 registraron los valores más bajos de CE (Tabla 7).

Tabla 7: Resultados Ensayo 2 tamaño de fragmento de 0,50 a 0,25 mm y las diferentes proporciones DAM/Ostras seleccionadas; con los respectivos parámetros de pH, Eh, CE y EPTs. Donde para Fe% y Zn% es la variación en porcentaje respecto al valor original del DAM

Tamaño Fragmento	Proporción	pH	Eh (mV)	CE (mS cm ⁻¹)	Fe (mg L ⁻¹)	ΔFe %	Zn (mg L ⁻¹)	ΔZn %
0,50 a 0,25 mm	1:1	4,7	-20,2	Nd	nd	nd	nd	nd
	1:2	5,0	-8,9	0,1	nd	nd	nd	nd
	1:5	5,1	-35,7	83,4	nd	nd	nd	nd
	1:10	4,0	25,7	105,8	nd	nd	nd	nd
	1:25	3,6	47,9	144,5	4770,7	-78	14599,9	-61
	1:50	2,9	85,0	146,7	6387,9	-70	18671,6	-50
	1:100	2,3	119,7	151,4	6466,8	-70	13338,8	-65
	1:200	2,1	126,5	142,0	10407,5	-51	14534,0	-62

En cuanto al contenido de Fe y Zn (Gráfico 7), inicialmente, en la proporción 1:100, se registra una disminución del contenido en los EPTs analizados, siendo más pronunciada en el caso del Fe y esta tendencia se mantiene, mientras que el Zn registra un aumento en la proporción 1:50 (Gráfico 7). Los valores de Fe fluctúan de 10.407,5 mg L⁻¹ a 4.770,7 mg L⁻¹, lo que representa una disminución del 58% al 78% de su valor original, registrando su valor más bajo en la proporción 1:25. En cuanto al Zn, los valores varían desde 13.338,8 mg L⁻¹ hasta 18.671,6 mg L⁻¹, representando una disminución del 65% al 50% de su valor original, con la mayor reducción de Zn también obtenida en la proporción 1:50.

Gráfico 7: Contenido de Fe (color naranja) y Zn (color azul) para tamaños de fragmentos de ostras entre 0,50 a 0,25 mm y sus respectivas proporciones Ostras/DAM Representación Gráfica de los EPTs de la tabla 7.



- e. **Entre 0,25 a 0,125 mm:** el pH obtenido en todas las proporciones va desde el valor original del DAM de 2,1 hasta un máximo de 5,0; con un incremento del 138%. Se ven cambios en este parámetro desde la proporción 1:2 a 1:50, por debajo de éstas el valor queda similar o igual al original. Los máximos valores alcanzados se registraron en las proporciones de 1:2 y 1:5 (*Tabla 8*).

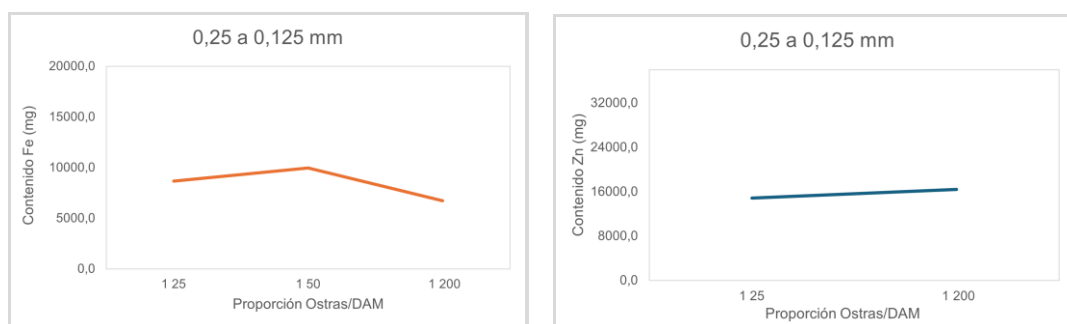
Con respecto al Eh, los valores fluctúan desde -34,6 mV a 133,8 mV, este parámetro en todas las proporciones refleja una variación importante respecto al valor inicial del DAM (276.7 mV) desde un 113% hasta un 51%; su valor disminuye de acuerdo aumenta la proporción de ostras en cada ensayo y alcanza condiciones reductoras en las proporciones 1:5 a 1:2, generando su menor valor en la proporción 1:2. Por otro lado, la CE varía desde 133 mS cm⁻¹ a 78 mS cm⁻¹, representando una variación de un 67% a un 81% de su valor original, en las proporciones 1:5 a 1:2 se registraron los menores valores (*Tabla 8*).

Tabla 8: Resultados Ensayo 2 tamaño de fragmento de 0,250 a 0,125 mm y las diferentes proporciones DAM/Ostras seleccionadas; con los respectivos parámetros de pH, Eh, CE y EPTs. Donde para Fe% y Zn% es la variación en porcentaje respecto al valor original

Tamaño Fragmento	Proporción	pH	Eh (mV)	CE (mS cm ⁻¹)	Fe (mg L ⁻¹)	ΔFe %	Zn (mg L ⁻¹)	ΔZn %
0,250 a 0,125 mm	1:1	nd	nd	Nd	Nd	nd	nd	nd
	1:2	5,0	-34,6	nd	Nd	nd	nd	nd
	1:5	4,7	-24,6	78,0	nd	nd	nd	nd
	1:10	4,0	21,5	95,4	Nd	nd	nd	nd
	1:25	3,4	53,7	117,9	8675,2	-60	14811,6	-61
	1:50	2,7	93,8	136,4	9948,7	-54	nd	nd
	1:100	2,1	127,4	141,0	Nd	nd	nd	nd
	1:200	2,1	133,8	136,0	6708,0	-68	16426,6	-33

Fe y Zn presentan una tendencia similar, sin embargo, el Fe aumenta en la proporción 1:50 y se mantiene con una tendencia a la baja; sin embargo, en el caso del Zn vemos una recta donde disminuye su valor mientras aumenta el de la proporción de las ostras (Gráfico 8). En el caso del Fe sus valores fluctúan de 9948,7 mg L⁻¹ a 6708,0 mg L⁻¹ lo que representa una disminución desde 54% y 68%, registrando su menor valor en la proporción 1:200. En el Zn los valores varían desde 69500,1 a 1.4811,6 mg L⁻¹, representando una disminución desde 33% a un 61% de su valor original, además la mayor reducción de Zn se obtuvo en la proporción 1:25.

Gráfico 8: Contenido de Fe (color naranja) y Zn (color azul) para tamaños de fragmentos de ostras entre 0,250 a 0,125 mm y sus respectivas proporciones Ostras/DAM. Representación Gráfica de los EPTs de la tabla 8.



- f. **Entre 0,125 a 0,063 mm:** el pH obtenido en todas las proporciones va desde el valor original del DAM de 2,1 hasta un máximo de 4,8; lo que ha supuesto un incremento del 128%. Se ven cambios en torno a este parámetro desde la proporción 1:2 a 1:25, por debajo de éstas el valor queda similar o igual al original.

Los máximos valores alcanzados se registraron en las proporciones de 1:1 y 1:5 (Tabla 9).

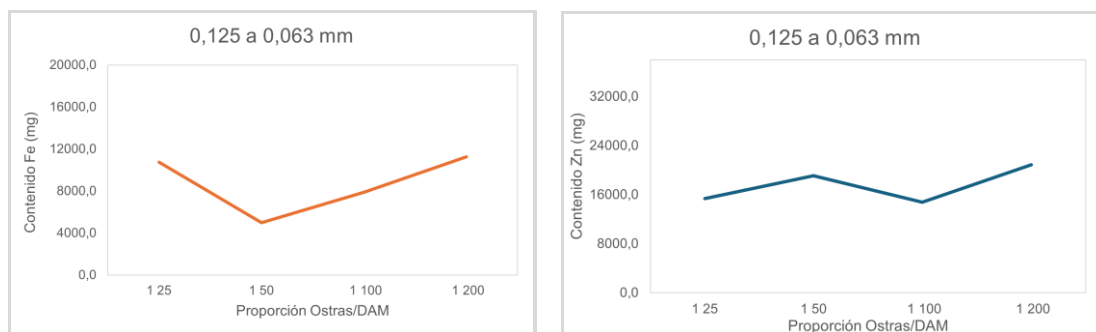
Con respecto al Eh, los valores oscilan entre -23,7 y 132,6 mV, mostrando una variación importante respecto al valor inicial del DAM (276.7 mV) desde un 108% hasta un 52%; su valor disminuye de acuerdo aumenta la proporción de ostras en cada ensayo y alcanza condiciones reductoras en las proporciones 1:5 a 1:1, generando su menor valor en la proporción 1:1 y baja su valor de los 100 mV desde la proporción 1:50. Por otro lado, el CE varía desde 10 mS cm⁻¹ a 157 mS cm⁻¹, representando una variación de un 97% a un 62% de su valor original, en las proporciones 1:5 a 1:1 se registraron los menores valores, bajo los 100 mS cm⁻¹ (Tabla 9).

Tabla 9: Resultados Ensayo 2 tamaño de fragmento de 0,125 a 0,063 mm y las diferentes proporciones DAM/Ostras seleccionadas; con los respectivos parámetros de pH, Eh, CE y EPTs. Donde para Fe% y Zn% es la variación en porcentaje respecto al valor original.

Tamaño Fragmento	Proporción	Ph	Eh (mV)	CE (mS cm ⁻¹)	Fe (mg L ⁻¹)	ΔFe %	Zn (mg L ⁻¹)	ΔZn %
0,125 a 0,063 mm	1:1	4,8	-23,7	10,0	Nd	nd	nd	nd
	1:2	4,6	-12,2	16,7	Nd	nd	nd	nd
	1:5	4,7	-20,7	74,3	Nd	nd	nd	nd
	1:10	4,0	19,1	107,7	Nd	nd	nd	nd
	1:25	3,4	52,1	114,0	10743,7	-50	15358,5	-59
	1:50	2,6	97,6	132,5	4977,3	-77	19102,2	-49
	1:100	2,1	128,0	142,8	7882,8	-63	14780,3	-61
	1:200	2,1	132,6	157,0	11257,3	-48	20882,7	-45

El comportamiento de Fe y Zn es similar, registrándose una disminución de EPTs. En el caso del Fe, esta disminución se mantiene hasta la proporción 1:50, y luego registra un aumento; mientras que el Zn muestra un incremento en la proporción 1:50 y vuelve a disminuir en 1:25 (Gráfico 9). Los valores de Fe fluctúan entre 11.257,3 mg L⁻¹ y 4.977,3 mg L⁻¹, lo que representa una disminución del 48% al 77% de su valor original, con el menor valor registrado en la proporción 1:50. En el Zn, los valores varían desde 20.882,7 mg L⁻¹ hasta 14.780,3 mg L⁻¹, representando una disminución del 45% al 61% de su valor original, con la mayor reducción de Zn obtenida en la proporción 1:100.

Gráfico 9: Contenido de Fe (color naranja) y Zn (color azul) para tamaños de fragmentos de ostras entre 0,125 a 0,063 mm y sus respectivas proporciones Ostras/DAM. Representación Gráfica de los EPTs de la tabla 9.



- g. **Menor a 0,063 mm:** el pH obtenido en todas las proporciones va desde el valor original del DAM de 2,1 hasta un máximo de 5,1; generan un aumento de su valor en un 142%. Se ven cambios en torno a este parámetro desde la proporción 1:1 a 1:50, para porcentajes de mezcla inferiores el valor queda similar o igual al original. Los máximos valores alcanzados se registraron en las proporciones de 1:1 y 1:2 (Tabla 10).

Con respecto al Eh, los valores fluctúan desde -44,3 a 134,0 mV, este parámetro en todas las proporciones refleja una variación importante respecto al valor inicial del DAM (276.7 mV) desde un 115% hasta un 48%; su valor disminuye de acuerdo aumenta la proporción de ostras en cada ensayo y alcanza condiciones reductoras en las proporciones 1:5 a 1:1, generando su menor valor en la proporción 1:1. Por otro lado, el CE varía desde 7,4 mS cm⁻¹ a 148 mS cm⁻¹, representando una variación de un 98% a un 64% de su valor original, en las proporciones 1:5 a 1:1 se registraron los menores valores, bajo los 100 mS cm⁻¹ (Tabla 10).

El Fe y Zn presentan una tendencia similar; en la proporción 1:100 se registra un alza del contenido en EPTs y posteriormente una disminución en la proporción 1:50 y finaliza con un alza en 1:25 en ambos casos, pero en el Fe es más pronunciada (Gráfico 10). Sin contar el alza final de ambos metales, se determina que en el caso del Fe los valores fluctúan de 11.453,5 mg L⁻¹ a 1.767,5 mg L⁻¹ lo que representa una disminución de su valor original de 64% a un 92%, registrando su menor valor en la proporción 1:50. En el Zinc los valores varían desde 21.578,5 a 13.653 mg L⁻¹, representando una disminución de un 43% a un 64% de su valor original, además la mayor reducción de Zn se obtuvo también en la proporción 1:50.

Tabla 10: Resultados Ensayo 2 tamaño de fragmento menor 0,063 mm y las diferentes proporciones DAM/Ostras seleccionadas; con los respectivos parámetros de pH, Eh, CE y EPTs. Donde para Fe% y Zn% es la variación en porcentaje respecto al valor original del DAM.

Tamaño Fragmento	Proporción	pH	Eh (mV)	CE (mS cm ⁻¹)	Fe (mg L ⁻¹)	ΔFe %	Zn (mg L ⁻¹)	ΔZn %
0,063 mm	1:1	5,1	-44,3	7,4	Nd	nd	nd	nd
	1:2	5,0	-37,1	2,2	Nd	nd	nd	nd
	1:5	4,5	-9,4	53,6	Nd	nd	nd	nd
	1:10	4,3	1,7	88,9	Nd	nd	nd	nd
	1:25	3,4	55,2	110,3	Nd	nd	nd	nd
	1:50	2,7	94,7	132,0	1767,5	-92	13653,1	-64
	1:100	2,2	125,1	142,0	11453,5	-47	21578,5	-43
	1:200	2,1	134,0	148,0	9871,4	-54	16330,5	-57

Gráfico 10: Contenido de Fe (color naranja) y Zn (color azul) para tamaños de fragmentos de ostras menor a 0,063 mm y sus respectivas proporciones Ostras/DAM. Representación Gráfica de los EPTs de la tabla 10.



Si se analizan de manera conjunta todos los tamaños de ostra para los distintos porcentajes de mezcla se observa que los valores de pH en los ensayos realizados variaron desde el valor inicial de 2,1 hasta un máximo de 5,1 (Tablas 4 - 10). En las proporciones de 1:1 y 1:2, se formó una pasta espesa que impidió la medición de pH, Eh, CE y EPTs. En proporciones como 1:200, el pH se mantuvo en 2,1, sin importar el tamaño de los fragmentos de conchas. En 1:100, sólo algunos tamaños mostraron pequeñas variaciones, como 0,50 a 0,25 mm y menor a 0,063 mm, con ligeros aumentos a 2,3 y 2,2 respectivamente.

En proporciones más cercanas a 1:1 y 1:2, se observó un aumento significativo del pH, especialmente con fragmentos más finos, donde el pH alcanzó hasta 5,1, lo que representa un aumento del 142% (Tabla 10). Otras proporciones también mostraron

aumentos notables, como 0,125 a 0,063 mm con un pH de 4,8 (Tabla 9) y 0,50 a 0,25 mm con un pH de 5,0 (Tabla 7). Los fragmentos más grandes, como los de 2 mm, solo alcanzaron un pH de 3,6 (Tabla 4). En general, se observa que, a menor tamaño de fragmento, el pH tiende a aumentar, aunque no de manera uniforme en todos los casos.

El potencial redox del drenaje ácido inicial era de 276,7 mV (Tabla 1). Este valor mostró importantes variaciones con los fragmentos de ostras (Tablas 4 - 10). Los valores de Eh fluctuaron entre -44,3 y 134,0 mV, disminuyendo drásticamente respecto al valor inicial. Las mayores disminuciones del Eh se observaron en proporciones con más ostras, alcanzando condiciones reductoras en 1:5, 1:2 y 1:1. Por ejemplo, para fragmentos menores a 0,063 mm, el Eh alcanzó -44,3 mV. Los máximos valores de Eh, superando los 100 mV, se encontraron en proporciones con mayor contenido de drenaje ácido, como 1:100 y 1:200, y con fragmentos más grandes, como los mayores a 2 mm (Tabla 4).

La conductividad eléctrica inicial del drenaje ácido era de 415 mS cm⁻¹ (Tablas 4 - 10). Los valores de CE obtenidos variaron desde 7,4 mS cm⁻¹ hasta 157,0 mS cm⁻¹, mostrando una disminución significativa. Las mayores conductividades se encontraron en proporciones con más drenaje ácido y fragmentos más grandes. En proporciones de 1:200 y 1:100, los valores de CE oscilaron entre 150 y 140 mS cm⁻¹, especialmente en fragmentos de tamaño mayor a 2 mm y entre 1 a 0,5 mm. En proporciones menores a 1:10, la CE disminuyó por debajo de 100 mS cm⁻¹, reduciendo más del 25% del valor original del drenaje ácido.

El contenido de Fe en el drenaje ácido inicial era de 21.302 mg L⁻¹ (Tabla 1). En los ensayos, se observó que el 94% de las muestras mostraron una disminución en la concentración de Fe. Los valores de Fe oscilaron entre 1.378 mg L⁻¹ y 45.557 mg L⁻¹, con un promedio de 9.471 mg L⁻¹, indicando una reducción del 50% del valor original. En fragmentos más grandes, se observó una tendencia donde mayor contenido en agua resultaba en mayor concentración de Fe, mientras que mayor contenido de ostras resultaba en menor concentración de Fe. Sin embargo, no se identificó una tendencia clara en fragmentos más pequeños.

El contenido inicial de Zn era de 37.977 mg L⁻¹. En los ensayos, el 94% de las muestras también mostraron una disminución en la concentración de Zn. Los valores variaron desde 9.795,5 mg L⁻¹ hasta 69.500 mg L⁻¹, con un promedio de 19.652 mg L⁻¹, reduciendo en un 52,5% el valor inicial. Similar al Fe, no se observó una tendencia clara de la concentración de Zn en los diferentes tamaños de fragmentos. Sin

embargo, en fragmentos mayores a 2 mm, entre 2,0 y 1,0 mm y desde 0,125 a 0,063 mm, se observó una tendencia decreciente en la concentración de Zn con un aumento en la proporción de ostras. En algunos casos, como los fragmentos con tamaño comprendido entre 1,0 y 0,50 mm y menores a 0,063 mm, se observaron fluctuaciones en la concentración de Zn, con aumentos en ciertas proporciones y disminuciones en otras.

5.4 Resultados estadísticos

La matriz de correlaciones (Ilustración 5) muestra que existen diversas correlaciones estadísticamente significativas entre las variables analizadas. Se observó una fuerte correlación positiva (0.69) entre la proporción de ostras y el pH, lo que sugiere que mayores proporciones de mezcla están asociadas con aumentos significativos en el pH del DAM. Además, la proporción de ostras mostró una correlación negativa (-0.58) con el potencial redox (Eh), indicando que mayores proporciones de mezcla tienden a reducir el potencial redox, favoreciendo condiciones más reductoras.

El pH mostró una fuerte correlación negativa (-0.96) con el Eh, indicando que, al aumentar el pH, el potencial redox disminuye significativamente, creando condiciones más reductoras. Por último, la correlación entre Eh y la conductividad eléctrica (CE) fue positiva (0.33), sugiriendo que mayores valores de Eh están asociados con una mayor conductividad eléctrica.

Estas correlaciones indican que el aumento en la proporción de ostras en la mezcla con DAM es un factor clave para incrementar el pH y disminuir el potencial redox, lo que es beneficioso para la remediación del DAM al crear condiciones más favorables para la precipitación y eliminación de EPTs.

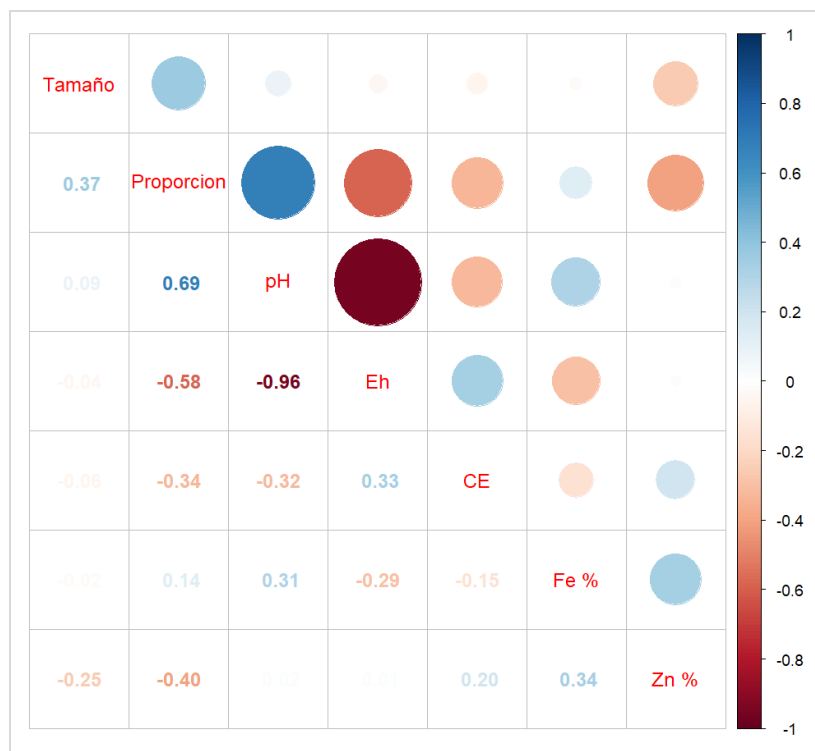


Ilustración 5: Matriz de correlación realizada con las variables pH, Eh, CE, EPTs, tamaño de fragmento de concha de Ostras y Proporción Ostras:DAM

Los resultados también muestran correlaciones significativas entre las variables y las concentraciones de Fe y Zn. Las correlaciones entre el tamaño de los fragmentos y la reducción de Fe y Zn son bajas (-0.02 y -0.25 respectivamente), lo que indica una relación muy débil, al igual que ocurre con la proporción de ostras:DAM (-0.02 para Fe y -0.25 para Zn).

En cuanto al pH, las correlaciones positivas con las concentraciones de Fe y Zn (0.31 y 0.34 respectivamente) indican que un aumento en el pH está asociado con una mayor reducción de estos metales, aunque la relación no es muy fuerte, seguramente debido por el número de muestras. Por otro lado, el potencial redox (Eh) presenta correlaciones negativas con las concentraciones de Fe y Zn (-0.29 y -0.15 respectivamente), lo que sugiere que un mayor Eh está asociado con una menor presencia de estos metales.

Estas correlaciones indican que, aunque el tamaño de los fragmentos y la proporción de mezcla tienen un impacto en la reducción directa de Fe y Zn, desde el punto de vista estadístico y considerando el número limitado de muestras, las condiciones de pH y Eh juegan un papel más significativo en este análisis estadístico. Sin embargo, es fundamental reconocer la importancia del tamaño de los fragmentos y la proporción de mezcla, ya que estos factores influyen en las condiciones de pH y, en última instancia, en la eliminación de EPTs

6 Discusión

Los resultados del presente estudio indican que las conchas de ostras, debido a su alta composición de carbonato de calcio, son efectivas en la neutralización del drenaje ácido de mina del distrito minero de Mazarrón. Este resultado es consistente con estudios previos que han demostrado la capacidad de las conchas marinas para aumentar el pH y favorecer la eliminación de EPTs solubles a través de procesos de precipitación, quimisorción e intercambio iónico (Daubert y Brennan, 2007; Uster et al., 2014; Masuke et al., 2014).

Además de ser un material eficiente frente a la neutralización, es relativamente rápido, debido a lo demostrado con el primer ensayo; en los primeros 15 minutos se presenta la mayor alza de pH y transcurrida una hora este aumenta levemente, para luego mantenerse relativamente constante.

Se observó que, al reducir el tamaño de los fragmentos de concha, se logra una mayor eficiencia en la neutralización del DAM, lo cual se evidencia en el incremento del pH y la reducción de la conductividad eléctrica del agua tratada. Los fragmentos más pequeños presentaron un aumento significativo en el pH, alcanzando valores hasta de 5.1 en las proporciones de 1:2. Este comportamiento se debe a la mayor superficie de contacto que ofrecen los fragmentos pequeños, facilitando así las reacciones de neutralización. Asimismo, se observó una elevación en el pH en fragmentos de tamaños entre 0.50 a 0.25 mm y 0.25 a 0.125 mm, donde se obtuvieron valores de pH entre 5.0 y 5.1. En particular, para el tamaño de fragmento de 0.50 a 0.25 mm en una proporción 1:5, se logró un incremento de pH sin generar una consistencia pastosa que podría actuar como una barrera.

Al evaluar las variables de pH, potencial redox y CE en los distintos tamaños de fragmento de ostras y proporciones de DAM, se observan tendencias claras que permiten optimizar la remediación del DAM. Los resultados muestran que los fragmentos de tamaño entre 0.50 a 0.25 mm, 0.25 a 0.125 mm, 0.125 a 0.063 mm y menores a 0.063 mm son los más efectivos en aumentar el pH del DAM. En la Tabla 4 se observa que el pH máximo alcanzado es de 5.1, partiendo de un valor inicial de 2.1. Las mayores alzas se obtienen con proporciones bajas de DAM a ostras, específicamente en 1:1, 1:2 y 1:5, donde el pH aumentó un 142.86% y 128.57% respectivamente.

El potencial redox inicial del DAM fue 276.7 mV, disminuyendo significativamente al interactuar con los fragmentos de ostras. Los máximos valores de Eh obtenidos son de 134.0 mV, mientras que los mínimos alcanzan los -443.0 mV. Las proporciones con mayor contenido de ostras (1:1, 1:2 y 1:5) muestran las mayores disminuciones en Eh, logrando condiciones reductoras óptimas para la precipitación de metales.

La CE es un indicador de la cantidad de sales disueltas en la solución. Los valores de CE aumentan conforme se incrementa la proporción de DAM en la mezcla. Sin embargo, las proporciones 1:1, 1:2 y 1:5 presentan una estabilización más rápida y eficiente de CE, indicando una mayor capacidad de las ostras para neutralizar y precipitar los iones presentes en el DAM.

La cantidad de EPTs se relaciona directamente con las variaciones en el pH. Los fragmentos más pequeños y las proporciones más altas de ostras (1:2 y 1:5) no sólo aumentan el pH de manera significativa, sino que también disminuyen las concentraciones de Fe y Zn. Las ostras demostraron una eficiencia notable en reducir los niveles de Fe y Zn, con disminuciones porcentuales que alcanzan hasta un 81.7% para Fe y un 71.0% para Zn en proporciones 1:100. En cuanto a la concentración de metales, el estudio mostró una reducción significativa en los niveles de Fe y Zn en las muestras tratadas. La concentración de Fe disminuyó en un promedio de más del 50%, con algunas muestras alcanzando una reducción del 94%, lo que es consistente con el estudio de Wibowo et al. (2019), donde se menciona una remoción del 80% de Fe. Asimismo, la concentración de Zn se redujo en un 94% en la mayoría de los ensayos, lo que refuerza la efectividad del tratamiento con conchas de ostras para estos metales específicos.

Se han seleccionado tanto Fe como Zn para evaluar el comportamiento de un elemento trivalente y uno divalente, a efectos de la remediación. En el caso del Fe, en el DAM suele estar presente en forma de Fe^{3+} . La remoción de Fe^{3+} es altamente dependiente del pH de la solución y puede hacerlo mediante precipitación de hidróxidos: A medida que el pH aumenta, el Fe^{3+} comienza a precipitar como hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), que es insoluble y se forma a pH superiores a 3.5. Las conchas de ostras, al disolverse, liberan iones de carbonato (CO_3^{2-}) que también pueden contribuir a la formación de compuestos insolubles como FeCO_3 en condiciones adecuadas.

En el caso de estudio, los fragmentos menores a 0.063 mm son los más efectivos en aumentar el pH debido a su mayor superficie de contacto. En proporciones de 1:1 y 1:2, el pH puede alcanzar hasta 5.1, lo cual es óptimo para la precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

El Zn en el DAM generalmente se encuentra como Zn^{2+} . La remoción de Zn^{2+} también depende en gran medida del pH, y generalmente se produce mediante precipitación de carbonatos e hidróxidos. Esta precipitación tiene lugar a pH superiores a 7, en los que el Zn^{2+} comienza a precipitar como carbonato de zinc ($ZnCO_3$) y a pH aún mayores como hidróxido de zinc ($Zn(OH)_2$). Por otro lado, el Zn^{2+} puede adsorberse en la superficie de los fragmentos de conchas, especialmente cuando la superficie está cargada negativamente a pH más altos.

En nuestro caso de estudio, los fragmentos menores de 0.063 mm debido a su mayor área superficial facilitan un aumento más significativo del pH. En proporciones de 1:1 y 1:2, el pH alcanzado es suficiente para iniciar la precipitación de Zn. En concreto, a este tamaño y en proporciones 1:100, la reducción de Zn^{2+} llegó hasta un 71.0%.

El pH juega un papel crucial en la eliminación de Fe y Zn del DAM. A continuación, se presenta una tabla resumen de cómo varía la eficiencia de eliminación de estos metales con el pH (Tabla 11).

Tabla 11: Eficiencia de eliminación en función del pH

Proporción	Tamaño	pH inicial	pH final	Eficiencia reducción Fe	Eficiencia reducción Zn
1:1	<0.063	2,1	5,1	81,7	71
1:2	<0.063		5	75,3	68,5
1:5	0.125-0.063		4,5	65,4	60
1:10	0.125-0.063		4	55	50

La precipitación de Fe^{3+} como $Fe(OH)_3$ comienza alrededor de un pH de 3.5 y es más efectiva a pH superiores a 4.5. Fragmentos menores a 0.063 mm en proporciones 1:1 y 1:2 son capaces de elevar el pH hasta estos niveles, logrando una alta eficiencia de remoción.

La precipitación de Zn^{2+} como $ZnCO_3$ o $Zn(OH)_2$ es efectiva a pH superiores a 7. Aunque el pH alcanzado en los experimentos (alrededor de 5.1) no es suficiente para la precipitación completa, se observa una reducción significativa de Zn^{2+} debido a la adsorción y formación parcial de precipitados. La eficiencia máxima se observa en proporciones 1:1 y 1:2 con fragmentos menores a 0.063 mm. Sin embargo, de acuerdo

a Moodley et al. (2017), la baja eliminación de este elemento en comparación al Fe se debe al bajo pH (6.2), y se propone que el Zn sea inmovilizado por adsorción sobre hidróxidos de Fe así como por precipitación como fosfatos o carbonatos.

La matriz de correlaciones revela que las proporciones de mezcla y el tamaño de los fragmentos tienen un impacto significativo en el pH y el potencial redox del DAM, lo cual a su vez afecta la conductividad eléctrica y las concentraciones de Fe y Zn. En particular, aumentar la proporción de mezcla mejora notablemente el pH, lo que facilita la precipitación de metales pesados. Este análisis destaca la importancia de optimizar las proporciones de mezcla y el tamaño de los fragmentos para maximizar la eficiencia de la remediación del DAM.

Para determinar la proporción y el tamaño de fragmento óptimo, se considera tanto la elevación del pH como la reducción de EPTs. Los resultados indican que las proporciones 1:2 y 1:5 con fragmentos de 0.50 a 0.25 mm y menores a 0.063 mm son las más efectivas. Estas configuraciones no sólo alcanzan el pH más alto, sino que también muestran las mayores reducciones en potencial redox y conductividad, optimizando la precipitación de EPTs. Sin embargo, por efectos prácticos sobre la implementación de esta remediación, el tamaño de fragmento menor a 0.063 mm puede ser poco práctico debido a que generaría una barrera una vez esté en contacto con el DAM. Por lo tanto, el tamaño de 0.50 a 0.25 mm y la proporción 1:5 es la opción más viable para el uso de conchas de ostras en la remediación del DAM. Se recomienda el uso con otros elementos inertes para facilitar el tránsito del afluente y mantener la permeabilidad.

Comparado con otras técnicas de tratamiento de DAM, el uso de conchas de ostras destaca por su bajo costo y sostenibilidad. Además, al integrar esta práctica dentro de un modelo de economía circular, se promueve la reutilización de residuos, contribuyendo así a la mitigación del impacto ambiental de la minería.

A modo de ejemplo, el proyecto LIFE ETAD se centra en la remediación de las aguas contaminadas por actividades mineras mediante un tratamiento pasivo que aprovecha el flujo natural del agua y las reacciones biogeoquímicas. Este proyecto emplea un sustrato alcalino disperso compuesto por una matriz inerte y de alta superficie. Este sistema permite neutralizar la acidez y eliminar EPTs.

En contextos reales de remediación del DAM, es común la adición de enmendantes adicionales para alcanzar un pH cercano a 7, como se practicó en estudios y proyectos como LIFE ETAD. La combinación de sustratos alcalinos con otros

materiales ayuda a optimizar la neutralización del DAM, asegurando la precipitación de EPTs y la mejora de la calidad del agua tratada. Por lo tanto, la integración de conchas de ostras con otros enmendantes podría representar una estrategia eficaz para la remediación del DAM.

Algunas limitaciones del estudio incluyen la variabilidad en la eficiencia de neutralización del pH dependiendo del tamaño de los fragmentos y la proporción utilizada. Se recomienda realizar estudios adicionales para optimizar estas variables y evaluar la viabilidad de realizar esta remediación a gran escala. Además, sería óptimo investigar la eficacia de las conchas de ostras en la adsorción de otros EPTs presentes en el DAM, tales como arsénico, plomo y cadmio.

7 **Conclusiones**

Las conchas de ostras, debido a su alto contenido de carbonato de calcio, demostraron ser un material eficiente para la neutralización del drenaje ácido de mina (DAM). Su capacidad para aumentar el pH del DAM y reducir la concentración de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) las convierte en una opción viable para la remediación ambiental. El uso de conchas de ostras se destaca por su bajo costo y sostenibilidad. Además, promueve la reutilización de residuos, alineándose con los principios de la economía circular.

Se observó que los fragmentos de menor tamaño (especialmente aquellos menores a 0.063 mm) fueron más efectivos en elevar el pH del DAM. Esto se debe a la mayor superficie de contacto que ofrecen, facilitando las reacciones de neutralización. Sin embargo, el tamaño de fragmento de 0.50 a 0.25 mm se consideró óptimo debido a su balance entre eficacia y practicidad.

Las proporciones de 1:2 y 1:5 (DAM:ostra) fueron las más efectivas en términos de aumento de pH y reducción de conductividad eléctrica. Estas proporciones permitieron alcanzar un pH de hasta 5.1, lo que favorece la precipitación de hidróxidos de hierro y zinc, contribuyendo a la eliminación de estos metales.

El tratamiento con conchas de ostras resultó en una reducción significativa de Fe y Zn. Las mayores reducciones se observaron en fragmentos menores a 0.063 mm, con eficiencias de reducción del 81.7% para Fe y del 71.0% para Zn en una proporción de 1:100.

Se recomienda el uso de fragmentos de conchas de ostras de tamaño entre 0.50 a 0.25 mm en una proporción 1:5. Además, la integración de las conchas con otros materiales inertes podría optimizar el tratamiento, facilitando el tránsito del afluente y mejorando la eficiencia general. Se sugiere realizar estudios adicionales para evaluar su eficacia con otros EPTs, de modo que se consiga una implementación más efectiva y amplia de esta técnica en diversos contextos de remediación ambiental.

8 Referencias

- Aduvire, O. (2006). Drenaje ácido de mina generación y tratamiento. Instituto Geológico y Minero de España Dirección de Recursos Minerales y Geoambiente, 140.
- Bologo, V., Maree, J.P., Carlsson, F., 2012. Application of magnesium hydroxide and barium hydroxide for the removal of metals and sulphate fromminewater. *Water SA* 38, 23–28.
- Chang, I.S., Shin, P.K., Kim, B.H., 2000. Biological treatment of acid mine drainage under sulphate reducing conditions with solid waste materials as substrate. *Water Res.* 34, 1269–1277
- Daubert, L. N., & Brennan, R. A. (2007). Passive remediation of acid mine drainage using crab shell chitin. *Environmental Engineering Science*, 24(10), 1475-1480.
- Espinosa Godoy, J., Martín Vivaldi, J.M., Herrera López, J.L., Pérez Rojas, A., 1973. Mapa Geológico de Mazarrón 1: 50, 000. Servicio de Publicaciones, Madrid, Ministerio de Industria.
- Evangelous V. P. y Zhang Y. L. (1995). A review: pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *Environmental Science and Technology*, 25(2), 141-199. Referencias bibliográficas 313
- Evangelous V. P. (1998). Pyrite chemistry: The key for abatement of acid mine drainage. En: *Acidic mining lakes*, Springer. Ed. Geller, W., Klapper, H. y Salomons, W., 197-222.
- Foucher, S., Battaglia-Brunet, F., Ignatiadis, I., Morin, D., 2001. Treatment by sulfate reducingbacteria of Chessy acid mine drainage and metals recovery. *J. Chem. Eng. Sci.* 56, 1639–1645.
- Gaikwad, R.W., Sapkal, R.S., Sapkal, V.S., 2010. Removal of copper ions from acid mine drainage wastewater using ion-exchange technique: factorial design analysis. *J. Water Resour. Prot.* 2, 984–989.
- Holmes P. R. y Crundwell F. K. (2000). The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: An electrochemical study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(2), 263-274.
- Leal, L. T. C. (2015). Drenajes ácidos de mina formación y manejo. *Revista Esaica*, 1(1), 53-57.
- López García, J. A., & Oyarzun, R. The old Mazarrón and La Unión Pb-Zn orefields—SE Spain: A Travel into the Past and a Field and Teaching Guide. Some Insights into the History. *Geology, Ore Deposits, Mining and Environmental Issues*.
- Masukume, M., Onyango, M. S., & Maree, J. P. (2014). Sea shell derived adsorbent and its potential for treating acid mine drainage. *International Journal of Mineral Processing*, 133, 52-59.
- Matlock, M.M., Howerton, B.S., Artwood, D.A., 2002. Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage. *Water Res.* 36, 4757–4764.
- Preint A. y Mull R. (1998). Oxygen as a limiting factor por pyrite weathering in the Overburder of open pit lignite areas. En: *Acidic mining lakes*, Springer. Ed. Geller, W., Klapper, H. y Salomons, W., 237-250.
- Pollio, F.X., Kunin, R., 1967. Ion-exchange processes for the reclamation of acid mine drainage waters. *Environ. Sci. Technol.* 1, 235–341.
- R Core Team. (2020). R: A language and environment for statistical computing. Obtenido
- de R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria: <http://www.R-project.org/>

- Rimstidt J. D. y Vaughan D. J. (2003). Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(5), 873-880.
- Tiossi, F. M., Simon, A. T., & Milan, W. W. (2019). Circular Economy: A Contribution To The Sustainable Development: Economia Circular: uma contribuição para o desenvolvimento da sustentabilidade. *Brazilian Journal of Production Engineering*, 5(5), 77-99.
- Tudor, H.E.A., Gryte, C.C., Harris, C.C., 2006. Seashells: detoxifying agents for metal contaminated waters. *Water Air Soil Pollut.* 173, 213.
- Uster, B., Trumm, D., Pope, J., Weber, P., O'Sullivan, A., Weisener, C., & Dilorieto, Z. (2014). Waste mussel shells to treat acid mine drainage: a New Zealand initiative. *Reclamation Matters*, 23-27.
- Uster, B., D O'sullivan, A., Ko, S. Y., Evans, A., Pope, J., Trumm, D., & Caruso, B. (2015). The use of mussel shells in upward-flow sulfate-reducing bioreactors treating acid mine drainage. *Mine Water and the Environment*, 34(4), 442.
- Wibowo, Y. G., Muhammad, D., Naswir, M., & Muljadi, B. P. (2020, March). Low-cost modified reactor to produce biochar and clamshell as alternative materials from acid mine drainage problem solving. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 483, No. 1, p. 012031). IOP Publishing.
- Zachara, J.M., Kittrick, J.A., Harsh, J.B., 1988. Themechanism of Zn²⁺ adsorption on calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2281–2291.
- Zhang, C.M., Xu, Z.L., Fang, X.H., Cheng, L., 2007. Treatment of acid mine drainage (AMD) by ultra low pressure reverse osmosis and nanofiltration. *Environ. Eng. Sci.* 24, 1297.