

Piedra caliza y carbón activado para **tratamiento** **de drenajes mineros.** Análisis de su eficacia

**LIMESTONE AND ACTIVATED CARBON AS TREATMENT FOR MINE
ACID DRAINAGE. EFFECTIVENESS ANALYSIS**

Karol Daniela Medina González.
Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.
Tunja, Boyacá. kmedina@hotmail.es
César René Blanco Zúñiga.
Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.
Tunja, Boyacá. cesar.blanco@uptc.edu.co

RESUMEN

Se evaluó la eficacia de la piedra caliza y del carbón activado física y químicamente hecho a partir de cascarilla de arroz para el tratamiento del efluente ácido minero del centro de acopio COOAGROMIN en Paipa, Boyacá. En primera instancia, se obtuvo el carbón activado mediante procedimientos de activación física y química, utilizando en esta última, ácido fosfórico como agente activante. Al mismo tiempo se realizó la caracterización del DAM y posteriormente la evaluación de las capacidades de la piedra caliza como agente neutralizante.

Por otro lado, se definieron los procedimientos para determinar la capacidad de adsorción de los carbones activados en el agua que ya ha pasado por el proceso con la piedra caliza. Por último, se construyó un dispositivo de recirculación con un lecho de piedra caliza y carbón activado físicamente. Para todos los procedimientos de tratamiento se determinaron parámetros como el pH, sulfatos, y metales pesados como Fe y Zn, entre otros, en diferentes intervalos de tiempo. Dentro de los resultados obtenidos se encontró que la piedra caliza es un agente neutralizante para aguas con este tipo de características, y que esta capacidad depende de la granulometría que se escoja para su aplicación en el tratamiento. Además, se comprobó que el carbón activado tiene el potencial para adsorber contaminantes, y presenta mejores resultados cuando se utiliza en una segunda etapa de tratamiento. Se pudo establecer que los procedimientos implementados tienen el potencial de ser eficaces en el tratamiento de drenaje ácido de minas y que estos pueden ser optimizados eligiendo la mejor combinación de parámetros y variables aplicadas en escala real.

Palabras Clave: Drenaje ácido de mina, piedra caliza, carbón activado, cascarilla de arroz, adsorción.

ABSTRACT

It was evaluated the effectiveness of limestone and activated carbon chemically and physically made from rice husks for the treatment of the mineral acid effluent from the COOAGROMIN collection center in Paipa, Boyacá. In the first instance the activated carbon was obtained by physical and chemical activation procedures, using in the latter phosphoric acid as an activating agent. At the same time the characterization of the AMD was carried out and the limestone capacity as a neutralizing agent was subsequently evaluated.

Subsequently, the procedures were defined in order to determine the adsorption capacity of the activated carbon in the water that has already gone through the process with the limestone. Finally, a recirculation device was built with a bed of limestone and Physically activated carbon. For all treatment procedures parameters such as pH, sulfates, and heavy metals like Fe and Zn among others were determined at different time intervals. Among the obtained results it was found that limestone is a neutralizing agent for water with this type of characteristics and this capacity of neutralization depends on the size of stone that is chosen for its application in the treatment, in addition it is verified that the activated carbon has the potential to adsorb contaminants, and has better results when used in a second stage of treatment. It could be established that the implemented procedures have the potential to be effective in the treatment of mine acid drainage and that can be optimized by choosing the best combination of parameters and variables applied in real scale.

Keywords: Acid mine drainage, limestone, activated carbon, rice husk, adsorption.

1. INTRODUCCIÓN

Para el desarrollo de esta investigación, se utilizaron las aguas de escorrentía provenientes del patio de acopio de carbón de la empresa COOAGROMIN, ubicada en el municipio de Paipa, departamento de Boyacá. Se eligió este sitio ya que posee grandes inventarios de carbón producto de su actividad comercial, lo que ocasiona que el agua de lluvia que cae sobre el material almacenado disuelva los sulfatos así como los metales presentes en el cuerpo mineralizado del carbón producto de la acidificación de los sulfuros allí presentes, existiendo el riesgo de que esta agua sea vertida o infiltrada y por ende llegue a los cuerpos de agua presentes en el área.

El material estéril proveniente de la mina se acopia en terreros donde los sulfuros que se encuentran confinados en los yacimientos y los cuerpos estériles mineralizados se oxidan cuando son expuestos al oxígeno del aire o el agua. Este efecto contaminante puede permanecer por décadas e incluso siglos, siendo diseminado a través de la lluvia y escorrentía a lugares que pueden representar riesgo para el equilibrio ecológico.

El agua ácida rica en metales también puede formarse en escombreras y relaves (también llamados colas o estériles, que son los desechos tóxicos subproductos de actividad minera). Debido a los mayores niveles de desagregación, a la poca compactación y a la mayor concentración (en el caso de los relaves), de los minerales generadores de acidez, el drenaje ácido que fluye a partir de estos materiales de residuo, puede ser más agresivo que el que proviene de las minas como tal, pues

en estas condiciones se facilita la percolación del agua y la entrada de aire. [1]

La propuesta de tratamiento para el drenaje ácido de mina (DAM) producido en el sitio seleccionado, incluye la utilización de dos materias primas: la cascarilla de arroz a partir de la cual se producirá carbón activado y la piedra caliza.

La cascarilla de arroz es una fibra corta que recubre naturalmente el grano para protegerlo del ambiente, es de estructura ondulada y apariencia superficial irregular. Su estructura presenta un volumen poroso del 54%, cavidades que permanecerán cerradas en tanto no se someta a un proceso de combustión. Presenta un comportamiento ignífugo, es decir, que no inicia fácilmente la combustión y no produce llama mientras se quema. [2]

El carbón activado que es elaborado con cascarilla de arroz como materia prima ha sido ampliamente utilizado como adsorbente y soporte catalítico; gracias a su alta porosidad y área superficial, es utilizado en la remoción de una gran variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos disueltos en medio acuoso o gaseoso y en procesos de recuperación, purificación y separación. [3]

En cuanto a la piedra caliza, se sabe que esta es una roca sedimentaria que permite el paso del agua, es decir, es una roca permeable. Cuando el agua penetra en la caliza se lleva a cabo el proceso de disolución, mediante el cual se disuelve el carbonato de calcio. Contiene alto porcentaje de calcita, de materiales tríticos, como cuarzo o arcilla, lo que puede aportar un color más oscuro que el de la caliza más pura. [4]

La piedra caliza se utiliza como mecanismo para añadir alcalinidad a las aguas ácidas, por medio del contacto directo. Al disolverse, la piedra caliza produce iones calcio y alcalinidad de bicarbonato, lo que conlleva a neutralizar la acidez y a amortiguar el pH. La solubilidad de la piedra caliza depende del pH, de la temperatura y de la concentración de CO₂. [5]

Usualmente, su uso en el tratamiento del DAM se realiza para neutralizar acidez, aumentar el pH, y precipitar metales como hidróxidos y carbonatos. Estos productos pueden ser floculados, formando un lodo, el cual una vez se ha sedimentado, hace que el efluente líquido se depure, y así pueda ser llevado a un cuerpo de agua receptor. [6]

2. METODOLOGÍA

2.1 PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO

2.1.1 Activación Física

Inicialmente se seleccionó y pesó la cantidad de cascarilla de arroz a activar; para esta investigación en cada tanda de producción se emplearon 105 g. Esta fue lavada con agua destilada para retirar el material fino y las impurezas; se dejó secar a 105°C durante un periodo de 24 horas y se procedió a activar en una mufla utilizando un crisol de concreto refractario, incrementando la temperatura

5°C por minuto hasta alcanzar la temperatura fijada de 500°C, luego el material permaneció una hora a la temperatura de activación; posteriormente se dejó enfriar lentamente la mufla para evitar el contac-

to directo del carbón activado con el aire y ambiente exterior. [7] [8]

2.1.2 Activación Química

Inicialmente se seleccionó y pesó la cantidad de cascarilla de arroz a activar; para esta investigación en cada tanda de producción se emplearon 105 g. Esta fue lavada con agua destilada para retirar el material fino y las impurezas. Se dejó secar a 105°C durante un periodo de 24 horas.

Se preparó el agente activador H₃PO₄ al 50% a partir de H₃PO₄ al 85% en disolución de 588.23 mL de ácido y 411.76 mL de H₂O. Esta disolución fue utilizada para impregnar la cascarilla en una relación de 5 mL de ácido por cada g de cascarilla, posteriormente el material se agitó durante 2 minutos y se dejó impregnando 0.5 horas. El ácido se dispuso en recipientes para reutilizarlo en las siguientes tandas de preparación.

Se procedió a activar la cascarilla impregnada en la mufla a una tasa de calefacción de 5°C por minuto hasta alcanzar la temperatura fijada de 500°C, luego el material permaneció 0.5 horas dentro de la mufla; en seguida se enfrió hasta temperatura ambiente y se procedió a lavar el carbón activado con agua destilada calentada a una temperatura de 100°C, midiendo el pH y agregando en cada lavado NaOH 10 N, hasta neutralizar a pH de 7. [9] [10] [11]

2.2 SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE DAM

2.2.1 Lecho de piedra caliza

El tratamiento se realizó con piedra caliza agrupada según su tamaño; en el primer grupo predomina la piedra de ½" (en adelante, PCG) y en el segundo grupo la de ¼" (en adelante PCP). Las dos muestras de caliza se colocaron en probetas de 250 mL que se terminan de llenar con muestra del DAM. Las dos probetas se dejaron en contacto con la piedra caliza con un tiempo de retención hidráulica de 24, 48 y 72 horas; pasado este tiempo se retiró el agua y se caracterizaron los parámetros en esta.

Con los resultados obtenidos se determinó que el material más apropiado para el tratamiento inicial fue PCP, y que el tiempo de contacto óptimo fue de 48 horas, por lo que se utilizó este material y este tiempo para continuar con la siguiente etapa.

2.2.2 Tratamiento con carbón activado

Para la experimentación de esta fase se colocaron vasos de precipitado llenos con 120 mL de muestra pretratada con PCP durante 48 horas en contacto con

1,2 g de carbón activado físicamente (CAF) y químicamente (CAQ), relación de experimentación adoptada según Noboa [12]. La muestra fue sometida a agitación constante a 40 revoluciones por minuto con tiempos de retención hidráulica de 12, 24 y 36 horas.

2.2.3 Filtro combinado con circulación continua

Para este sistema de tratamiento se fabricó un dispositivo que consiste en una probeta de 500 mL, una bomba sumergible, mangueras para circulación del efluente y un recipiente de almacenamiento. Con este montaje se buscó simular las condiciones que podría encontrar un DAM que pretenda ser tratado con este tipo de lecho filtrante, para así evaluar la eficacia en función del tiempo y del uso de los dos materiales de manera conjunta con volúmenes establecidos. Para el ensayo se depositaron en el recipiente de almacenamiento 1700 mL del efluente minero, se preparó la probeta llenándola con piedra caliza hasta un volumen aproximado de 400 mL, y ubicando en la parte superior filtros de lienzo que contenían carbón activado físicamente con un peso aproximado de 17g, esto calculado según la literatura estudiada [12].

Para empezar con el ensayo se conectó la bomba sumergible, la cual iba llenando el lecho con el DAM mientras por la parte inferior del dispositivo el efluente iba cayendo y combinándose con dicha agua en el recipiente de almacenamiento. Se tomó la medición de pH cada 15 minutos y se recolectaron muestras después de 1, 6 y 11 horas cuando el pH llegó a considerarse neutro.

3. RESULTADOS

3.1 DAM y lecho de piedra caliza

TABLA 1. PARÁMETROS INICIALES Y DESPUÉS DEL TRATAMIENTO CON PCP

PARÁMETRO	UNIDADES	DAM	PCP 48 H
pH	Unidades de pH	2.24	7.49
Conductividad	mS/cm	8.37	3.12
Sulfatos	mg/L SO ₄	11200	1288
Hierro	mg/L Fe	3598.36	0.57
Zinc	mg/L Zn	187.81	4.36
Cobre	mg/L Cu	2.80	0
Cadmio	mg/L Cd	0.19	0
Plomo	mg/L Pb	0.00	0

Realizada la caracterización del drenaje inicial se evidenció una alta acidez propia de estas aguas, además de un contenido de hierro total alto.

El hallazgo de metales como el zinc, el cobre y el cadmio se encuentra muy relacionado con explotaciones carboníferas. También vale la pena resaltar la alta concentración de sulfatos en la muestra, lo que evidenció el posible proceso de oxidación de la pirita, la pirrotina y la jarosita, minerales que contribuyen a la acidificación del medio. Los hallazgos realizados por Carmona y Ward [13], dan cuenta de una presencia relativamente abundante de pirita en los yacimien-

tos de carbón de las principales regiones mineras de Colombia.

Con el tratamiento de PCP 48 horas se evidenció una mejora significativa en la mayoría de los parámetros estudiados, logrando una remoción completa para los elementos cobre, cadmio y plomo (tabla

1); Iakovleva, Mäkilä, Salonen, Sitarz, Wang y Sillanpää [14] concluyen que el principal mecanismo de remoción de metales secundarios es la adsorción y coprecipitación con partículas de compuestos de hierro recién formadas; por lo tanto, la posible explicación de estos resultados es que los iones metálicos podrían formar un complejo de superficie con carbonatos.

Sin embargo, en el caso de los sulfatos y el zinc, a pesar de disminuir sus valores notablemente, aun no se alcanzan a ubicar por debajo del límite máximo que impone la resolución 0631 de 2015 para vertimientos; el estudio de Martínez [15] afirma que cuando se usa la caliza para precipitar yeso, la eficiencia no es muy alta; por lo tanto, quedan unos remanentes de sulfatos que permiten concluir que su uso es adecuado como pretratamiento, mas no como tratamiento final; por esto, se hace necesario aplicar la segunda fase de remediación para culminar la remoción de metales y demás compuestos que se pretenden tratar.

TABLA. TRATAMIENTO CON PIEDRA CALIZA Y DOS TIPOS DE CARBÓN ACTIVADO

PARÁMETRO	UNIDADES	PCP+CAF			PCP+CAQ		
		12 h	24 h	36 h	12 h	24 h	36 h
pH	Unidades de pH	7.60	7.60	7.78	4.51	4.36	4.35
Conductividad	mS/cm	3.08	3.42	3.15	3.29	3.43	3.49
Sulfatos	mg/L SO₄	1200	1150	1138	1713	1825	1738
Hierro	mg/L Fe	0.28	0.01	0	0.94	0.83	0.71
Zinc	mg/L Zn	0.33	0.21	0.06	0.57	0.94	0.83

3.2 Tratamiento con carbón activado

Los resultados de la tabla 2 muestran las diferencias que se presentan en el agua tratada con cada tipo de carbón.

Al observar las mediciones de pH en el agua tratada con CAF se mantuvo la neutralidad alcanzada en el pretratamiento con piedra caliza. Por su parte, la muestra tratada con CAQ presentó una reacidificación producto de los remanentes del ácido fosfórico utilizado en el proceso de activación.

Las lecturas realizadas para determinar la cantidad de sulfatos presentes, arrojaron un aumento significativo en la muestra que estuvo en contacto con CAQ, mientras que en el agua tratada con CAF se apreció una disminución a través del tiempo, alcanzando valores que están dentro del rango permisible por la legislación colombiana.

El hierro y el zinc fueron los metales más representativos a lo largo de la investigación, puesto que estos se hallaron en concentraciones más altas inicialmente en el DAM. Se encontró que la adsorción de CAF fue la más eficiente de los dos tratamientos. Para el zinc se evidenció que, si bien hay una disminución del valor inicial, con el tratamiento primario a los valores que le siguen en la medición con carbón activado químicamente, se observó poca remoción sin mayores cambios a través del tiempo, como se puede apreciar en la figura 1.

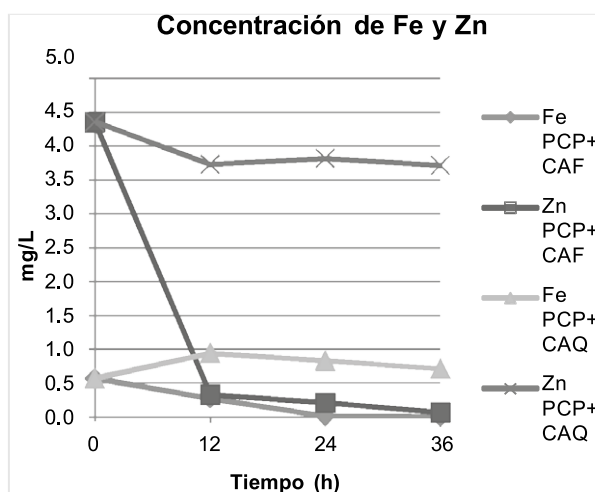


Figura 1. Concentración de metales en los tratamientos con carbón activado.

3.3 Filtro combinado con circulación continua

TABLA 3. TRATAMIENTO DE COMBINACIÓN CON RECIRCULACIÓN

COMBINACIÓN CON RECIRCULACIÓN				
parámetro	unidades	1 h	6 h	11 h
pH	Unidades de pH	2.41	4.08	6.80
Conductividad	mS/cm	6.61	4.13	3.44
Sulfatos	mg/L SO ₄	8625	2575	1888
Hierro	mg/L Fe	1334.94	94.61	0.20
Zinc	mg/L Zn	161.94	138.99	8.07
Cobre	mg/L Cu	2.40	1.20	0
Cadmio	mg/L Cd	0.17	0.15	0

En este sistema de tratamiento se logró apreciar cambios en el pH a medida que se incrementó el tiempo de contacto en la recirculación del DAM con un lecho de piedra caliza y CAF, el cual fue escogido para este caso analizando los resultados de los dos tipos de carbón elaborados.

El pH fue el parámetro guía para elegir los tiempos a los cuales se recolectaron muestras para analizar. En la tabla 3 se dan a conocer los valores que este presenta, indicando poco aumen-

to en la primera hora, siendo de 2.41 y elevándose gradualmente a 4.13 en 6 horas y 6.8 en 11 horas, medición que se encontró cerca del punto de neutralidad.

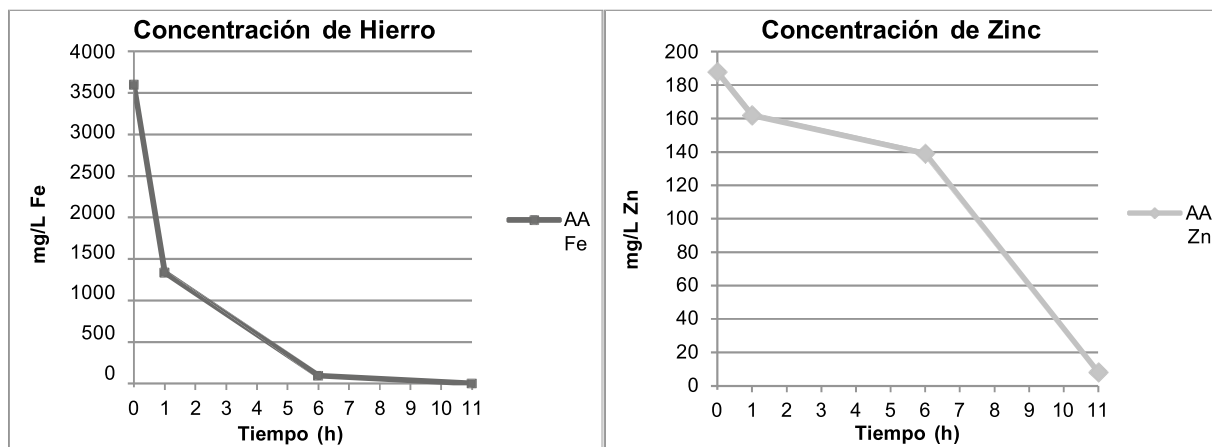


Figura 2. Concentración de hierro y zinc en el tratamiento con combinación.

En cuanto a la remoción de metales pesados lograda con este sistema de tratamiento, la figura 2 muestra que, para el caso del hierro y el zinc, el lecho filtrante tuvo una alta eficacia en el lapso de tiempo estudiado a medida que el pH se acercaba a la neutralidad.

Para el caso del cobre y el cadmio, a pesar de tener concentraciones iniciales más bajas que los metales de referencia, también se evidenció una remoción total al final del intervalo de tiempo en el tratamiento; de igual manera, los sulfatos presentaron una tendencia descendente a medida que el agua se neutralizaba; sin embargo, su remoción no fue suficiente para cumplir con la norma colombiana para vertimientos.

4. CONCLUSIONES

El drenaje ácido de minería de carbón generado en el centro de acopio de COOAGROMIN, en Paipa, presenta las caracte-

terísticas propias de este tipo de efluentes, con un pH muy bajo, alto contenido de hierro y sulfatos, y presencia de otros elementos nocivos para el medio ambiente, tales como el zinc, el cadmio y el cobre.

El tratamiento inicial con la piedra caliza de menor tamaño resultó ser eficaz para la neutralización del DAM proveniente de COOAGROMIN. Así mismo, la reducción de los sulfatos y de la concentración de metales pesados fue evidente, lo que ubica al tratamiento elegido de PCP con tiempo de retención hidráulica de 48 horas, cerca de los límites establecidos por la resolución 0631 de 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, o incluso por debajo de ellos.

Se elaboró carbón activado realizando activación tanto física como química; la utilización de carbón activado físicamente mostró una alta efectividad en la remoción de los metales presentes en estado

soluble en el agua ácida, aun en concentraciones muy bajas, probando que el material fabricado cumple con la funcionalidad para la cual fue producido. Las mediciones de sulfatos, que no habían alcanzado el umbral de permisibilidad en la primera etapa de tratamiento con PCP 48 horas, mostraron un descenso adicional en la segunda fase, lo que hizo que su concentración se ubique por debajo de los 1200 mg/L de SO₄ que corresponde al umbral fijado por la resolución 0631 de 2015.

El tratamiento planteado como una combinación de materias primas y circulación continua del DAM, arrojó resultados positivos para pH y remoción de metales como

hierro y zinc en un lapso de tiempo corto; sin embargo, la efectividad de la eliminación de sulfatos fue mucho más baja de lo esperado.

Una vez obtenidos todos los resultados correspondientes a cada etapa de la experimentación, es posible afirmar que el proceso de tratamiento óptimo para el DAM de COOAGROMIN debe incluir una primera etapa de contacto con PCP en un lapso de 48 horas, con el fin de neutralizar y precipitar el hierro en forma de hidróxido, seguida de un tratamiento con CAF durante 36 horas para hacer posible que se presente la mayor adsorción de los metales presentes en el agua.

REFERENCIAS

[1] B. Johnson and K. Hallberg, "Acid mine drainage remediation options: review.", in *Science of the Total Environment*, vol. 338(1-2), pp. 3-14, Feb. 2005 [fecha de consulta 7 de noviembre de 2016]. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969704006199>.

[2] C. Cadena and J. Bula, "Estudio de la variación en la conductividad térmica de la cascarilla de arroz aglomerada con fibras vegetales.", in *Ingeniería y Desarrollo*, vol. 36(6), pp. 3846-3854, Jun. 2011 [fecha de consulta 7 de Noviembre de 2016]. Disponible en: https://scholar.google.es/citations?view_op=view_citation&hl=es&user=zohNARIAAAAJ&citation_for_view=zohNARIAAAAJ:ljCSPb-OGe4C

[3] C. Carillo "Producción de carbón activado y sílice a partir de cascarilla de arroz - una revisión.", in *Scientia et Technica Año XVIII*, No. 2, pp 422-429. 2013 [fecha de consulta 2 de agosto de 2016]. Disponible en: <http://revistas.utp.edu.co/index.php/revista-ciencia/article/view/7855>

[4] O. Oukakibi, L. Souad, H. Rachid y B. Mostafa, "The potencial use of Phospatic limestone wastes in the passive treatment of AMD: a laboratory study.", in *Mine water & the environment*, No. 4, pp 61-80. 2013 [fecha de consulta 2 de agosto de 2016]. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/257489078_The_Potential_Use_of_Phosphatic_Limestone_Wastes_in_the_Passive_Treatment_of_AMD_A_Laboratory_Study

[5] V. Andrade, "Evaluación del Potencial de Generación de Sulfuro por la Acción de las Bacterias Sulfato Reductoras y sus Posibles Aplicaciones en el Tratamiento de los Drenajes Ácidos de Mina", tesis, Ing. Química, Univ. San Francisco de Quito, Quito, Ecuador, 2010. Disponible en: <http://repositorio.usfq.edu.ec/bitstream/23000/743/1/95327.pdf>.

[6] A. Akcil and S. Koldas, "Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies.", in *Journal of cleaner production*, vol. 14, pp. 1139-1146. Dec. 2006 [Fecha de consulta 7 de noviembre de 2016]. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/236108760_Acid_Mine_Drainage_AMD_Causes_treatment_and_case_studies

[7] K. Zhu, H. Fu, J. Zhang, X. Lv, J. Tang and X. Xu, "Studies on removal of NH_4^+ -N from aqueous solution by using the activated carbons derived from rice husk.", in *Biomass and Bioenergy*, vol. 43, pp. 18- 25, May. 2012 [fecha de consulta 8 de noviembre de 2016]. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953412001766>.

[8] D. Liu, W. Zhang, H. Lin, Y. Li, H. Lu and Y. Wang., "A green technology for the preparation of hig capacitance rice husk- based activated carbon.", in *Journal of Cleaner Pro-*

duction, vol. 112(1), Jan. 2016 [fecha de consulta 8 de noviembre de 2016]. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652615008859>

[9] Y. Li, X. Ding, Y. Guo, L. Wang, C. Rong, Y. Qu, X. Ma, Z. Wang, "A Simple and highly effective process for the preparation of activated carbons with high surface area.", in *Materials Chemistry and Physics*, vol. 127, pp. 495-500, Feb. 2011 [fecha de consulta 8 de noviembre de 2016]. Disponible en: <http://www.usc.es/congresos/ecsoc/18/files/B/b036/index.pdf>

[10] J. Solis, M. Morales, R. Ayala. M. Durán, "Obtención de carbón activado a partir de residuos agroindustriales y su evaluación en la remoción de color del jugo de caña.", in *Tecnol. Ciencia Ed*, vol. 27(1), pp. 36-48, Jan. 2012 [fecha de consulta 8 de noviembre de 2016]. Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=48224413006>

[11] Y. Rodríguez, L. Salinas, C. Ríos, L. Vargas, "Adsorbentes a base de cascarilla de arroz en la retención de cromo de efluentes de la industria de curtiembres.", in *Biotecnología en el sector agropecuario e industrial*, vol. 10, pp. 146-156, Jan-Jun. 2012. [fecha de consulta 8 de noviembre de 2016]. Disponible en: <http://www.scielo.org.co/pdf/bsaa/v10n1/v10n1a17.pdf>

[12] E. Noboa, "Diseño de un filtro de carbón activado para la remoción de cloro libre residual del agua potable para uso en la industria farmacéutica." tesis, Ing. Química, Univ. San Francisco de Quito, Quito, Ecuador, 2008.

[13] I. Carmona y C. Ward; "Composition and mode of occurrence of mineral matter in some Colombian coals.", in *International journal of coal geology*, vol. 73, pp 3-18.

2008. [Fecha de consulta 11 de enero de 2017]. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166516207000614>

[14] E. Iakovleva, E. Mäkilä, J. Salonen, M. Sitarz, S. Wang y M. Sillanpää, "Acid mine drainage (AMD) treatment: Neutralization and toxic elements removal with unmodified and modified limestone.", in *Ecological engineering*, vol. 81, pp 30-40, 2015. [fecha de consulta 2 de agosto de 2016]. Disponible en: <http://biblio.uptc.edu.co:2054/science/article/pii/S0925857415001561>

[15] E. Martínez, "Remoción de sulfatos de drenajes ácidos de minería de carbón para producción de yeso sintético mediante el uso de un subproducto industrial.", tesis, Magister en ingeniería de materiales y procesos, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 2010.