

26
26

**"Estudio de la estabilidad química
de los relaves de flotación
y de las escorias de fundición"**

Seminario de Título entregado a la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile
en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al título de:

Químico Ambiental

Luciano Rubén Bastías Gómez

Profesor Guía: Dr. Jacques Wiertz



Diciembre 2002

Agradecimientos

En primer lugar, agradezco al Proyecto FONDECYT-1010428, "Mecanismos y cinética de transformación geoquímica y mineralógica de relaves de flotación y escorias de fundición" por el financiamiento para la realización de este trabajo.

A continuación, quiero agradecer a todos los que me acompañaron durante esta etapa.

A mi madre y mi hermana, porque a pesar de todas las dificultades y obstáculos, siempre me han brindado su apoyo y confianza.

A mis compañeros y amigos, Ale, Mary, Memo, Rafa, Nelson, Gonzalo, Stefie, Paulina, Silvia, Rodrigo, Karen, Helmuth y Carmen Gloria, por su incondicional amistad y compañía y, porque han estado en los buenos y malos momentos.

A la familia González Mardones porque durante largos años me han acogido en su hogar, en especial, a Carola y Pily por su inigualable y sincera amistad.

Al Dr. Jacques Wiertz, por ser un excelente profesor y, también una excelente persona.

A los académicos Carlos Andrade e Ingrid Rozas por sus aportes y recomendaciones a este trabajo.

A la gente del laboratorio, Inés, Gloria, Ingrid, María José, Marcela, Magda, Carlos, Raúl, Angel y Carolina, por sus buenos consejos para mi trabajo y, también por sus consejos para mi persona.

Y también al "ángel guardián" que me ha destinado Jesucristo, porque me ha cuidado durante todo este tiempo.

Índice de materias

INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVOS	3
<i>Objetivo general</i>	3
<i>Objetivos específicos</i>	3
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES GENERALES.....	4
1.1 RELAVES DE FLOTACIÓN	4
1.2 ESCORIAS DE FUNDICIÓN	6
1.3 PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN	8
1.4 CO-DISPOSICIÓN DE RESIDUOS.....	14
1.5 LOCALIZACIÓN DE LOS SITIOS DE RESIDUOS MINEROS	16
1.6 ESTABILIDAD QUÍMICA DE RESIDUOS	18
CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	20
2.1 MATERIALES	20
2.1.1 <i>Muestras de relaves</i>	20
2.1.2 <i>Muestras de escorias</i>	20
2.1.3 <i>Análisis de muestras</i>	21
2.2 METODOLOGÍA UTILIZADA.....	21
2.2.1 <i>Pruebas de lixiviación</i>	22
2.2.2 <i>Estudio del pH de lixiviación</i>	23
2.2.3 <i>Ensayos químicos</i>	25
CAPÍTULO 3. RESULTADOS	27
3.1 ANÁLISIS DE RESIDUOS MINEROS.....	27
3.1.1 <i>Caracterización química de relaves</i>	27
3.1.2 <i>Caracterización química de escorias</i>	27
3.1.3 <i>Análisis semicuantitativo de las especies metálicas de relaves</i>	28
3.1.4 <i>Granulometría y liberación de minerales sulfurados de relaves</i>	29
3.2 PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN	29
3.2.1 <i>Resultados</i>	29
3.2.2 <i>Fracción de metales disueltos</i>	33
3.3 ESTUDIO DEL PH DE LIXIVIACIÓN	34
3.3.1 <i>Monitoreo del pH de lixiviación</i>	34
3.3.2 <i>Influencia de un pH inicial ácido de la solución lixivante sobre el pH de lixiviación</i>	36
3.3.3 <i>Influencia de un pH inicial básico de la solución lixivante sobre el pH de lixiviación</i>	38
3.3.4 <i>Influencia de la razón sólido/líquido de la solución lixivante en el pH de lixiviación</i>	40

3.3.5	<i>Monitoreo del pH de lixiviación en función del volumen de la solución lixivante</i>	42
3.4	ENSAYOS QUÍMICOS	44
3.4.1	<i>pH en pasta</i>	44
3.4.2	<i>Potencial de neutralización</i>	44
CAPÍTULO 4.	DISCUSIONES	46
4.1	AGENTE DE DISOLUCIÓN	46
4.2	SOLUBILIDAD DE COBRE Y HIERRO EN LOS LIXIVIADOS	47
4.3	FRACCIÓN DE METALES DISUELTOS	49
4.4	INFLUENCIA DEL pH DE LA SOLUCIÓN LIXIVIANTE SOBRE LA LIXIVIACIÓN DE METALES	50
4.4.1	<i>Utilización de una solución lixivante a pH ácido</i>	52
4.4.2	<i>Utilización de una solución lixivante a pH básico</i>	54
4.5	INFLUENCIA DE LA RAZÓN SÓLIDO/LÍQUIDO DE SOLUCIÓN LIXIVIANTE EN EL pH DE LIXIVIACIÓN	55
4.5.1	<i>Monitoreo del pH de lixiviación de los relaves en función del volumen de solución lixivante</i>	56
4.5.2	<i>Monitoreo del pH de lixiviación de las escorias en función del volumen de solución lixivante</i>	57
4.5.3	<i>Monitoreo del pH de lixiviación de las muestras El Limón y Piuquenes en función del volumen de solución lixivante</i>	58
4.6	LIXIVIACIÓN Y POTENCIAL DE NEUTRALIZACIÓN	60
4.7	PARÁMETROS QUE DETERMINAN LA ESTABILIDAD QUÍMICA	61
4.8	APLICABILIDAD DE LAS PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN	62
CAPÍTULO 5.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	65
CAPÍTULO 6.	BIBLIOGRAFÍA	68
ANEXO		71
7.1	PROCEDIMIENTO DE LIXIVIACIÓN POR CARACTERÍSTICA DE TOXICIDAD	72
7.2	PROCEDIMIENTO DE LIXIVIACIÓN POR PRECIPITACIÓN SINTÉTICA	73
7.3	PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN DE RESIDUOS ESPECIALES	74
7.4	TEST MODIFICADO PARA LA EXTRACCIÓN POR AGITACIÓN DE RESIDUOS SÓLIDOS CON AGUA	75
7.5	MÉTODO DEL POTENCIAL DE NEUTRALIZACIÓN EPA SOBEK	76
7.6	pH EN PASTA	77

Lista de tablas

Tabla 1. 1 Principales constituyentes de relaves de flotación (mg/l)	5
Tabla 1. 2 Principales constituyentes de escorias de fundición (%)	7
Tabla 1. 3 Principales parámetros de las pruebas de lixiviación	12
Tabla 1. 4 Principales características de las pruebas de lixiviación de Canadá y Europa	14
Tabla 2. 1 Muestras de relaves	20
Tabla 2. 2 Muestras de escorias	21
Tabla 3. 1 Composición química de relaves	27
Tabla 3. 2 Composición química de escorias	27
Tabla 3. 3 Análisis semicuantitativo de especies minerales de relaves	28
Tabla 3. 4 Granulometría y liberación de minerales sulfurados de relaves	29
Tabla 3. 5 Agrupación de muestras	30
Tabla 3. 6 pH en pasta y acidez de las muestras de residuos mineros	44
Tabla 3. 7 Potencial de neutralización neto de las muestras de residuos mineros	45
Tabla 4. 1 Solubilidad de los óxidos de cobre y hierro	50
Tabla 4. 2 Parámetros que determinan la estabilidad química de un residuo minero	62

Lista de figuras

Figura 1. 1 Esquema de flotación.....	4
Figura 3. 1 Concentración de cobre disuelto en el lixiviado de relave.....	30
Figura 3. 2 Concentración de cobre disuelto en el lixiviado de escorias.....	31
Figura 3. 3 Concentración de hierro disuelto en el lixiviado de relaves	32
Figura 3. 4 Concentración de hierro disuelto en el lixiviado de escorias.....	32
Figura 3. 5 Porcentaje de disolución de cobre para las muestras de residuos mineros	33
Figura 3. 6 Porcentaje de disolución de hierro para las muestras de residuos mineros.....	33
Figura 3. 7 Valores de pH inicial del lixiviado de relave.....	34
Figura 3. 8 Valores de pH inicial del lixivado de escoria	35
Figura 3. 9 Valores de pH final del lixiviado de relave	35
Figura 3. 10 Valores de pH final del lixiviado de escoria.....	36
Figura 3. 11 Valores de pH del lixiviado de relave en prueba TCLP modificada a pH 2	37
Figura 3. 12 Valores de pH del lixiviado de escoria en prueba TCLP modificada a pH 2.....	37
Figura 3. 13 Valores de pH del lixiviado de residuo minero en prueba TCLP modificada a pH 3.....	38
Figura 3. 14 Valores de pH del lixiviado de relave en prueba TCLP modificada a pH 12	39
Figura 3. 15 Valores de pH del lixiviado de escoria en prueba TCLP modificada a pH 12.....	39
Figura 3. 16 Valores de pH del lixiviado de residuo minero en prueba TCLP modificada a pH 11.....	40
Figura 3. 17 Valores de pH de lixiviación de relave Piuquenes para razón sólido/líquido variable con solución lixivante TCLP modificada a pH 2	41
Figura 3. 18 Valores de pH de lixiviación de relave Piuquenes para razón sólido/líquido variable con solución lixivante TCLP modificada a pH 10	41
Figura 3. 19 Monitoreo del pH de lixiviación de relave en función del volumen de solución lixivante.....	42
Figura 3. 20 Monitoreo del pH de lixiviación de escoria en función del volumen de solución lixivante	43
Figura 3. 21 Monitoreo del pH de lixiviación de muestras El Limón y Piuquenes en función del volumen de solución lixivante a pH 2 y pH 12.....	43
Figura 4. 1 Curvas de solubilidad de los hidróxidos metálicos (De “Aquatic Chemistry”, por W. Stumm y J.J. Morgan)	48
Figura 4. 2 Rango de pH de lixiviación de los residuos mineros.	52
Figura 4. 3 Valores de pH final del lixiviado en función del potencial de neutralización.....	53
Figura 4. 4 Monitoreo del pH de lixiviación de relave El Limón en función del volumen de solución lixivante a diferentes pH	59
Figura 4. 5 Monitoreo del pH de lixiviación de relave Piuquenes en función del volumen de solución lixivante a diferentes pH	60

Lista de siglas y abreviaciones

CONAMA	:	Comisión Nacional del Medio Ambiente
EPA	:	Environmental Protection Agency (USA)
ASTM	:	American Society for Testing and Materials
TCLP	:	Toxicity Characteristic Leaching Procedure
SPLP	:	Synthetic Precipitation Leaching Procedure
SWEP	:	Special Waste Extraction Procedure
ACS	:	American Chemical Society
BC	:	British Columbia
RCRA	:	Resource Conservation and Recovery Act
CODELCO	:	Corporación Nacional del Cobre

Resumen

El anteproyecto del *Reglamento Sanitario sobre Manejo de Residuos Peligrosos* contempla excluir de la reglamentación algunos residuos mineros y metalúrgicos masivos, entre los cuales están los relaves de flotación y las escorias de fundición. Para asegurarse de que esta decisión no derive en importantes impactos ambientales, es necesario identificar y evaluar los potenciales riesgos ambientales asociados a estos residuos, los que están determinados por las características propias y por las condiciones del lugar de disposición.

En este trabajo se utilizaron cuatro tests de lixiviación para determinar la estabilidad química de 7 muestras de relaves de flotación y de 4 escorias de fundición. Adicionalmente, se determinó el potencial de generación y neutralización de drenaje ácido, y se realizaron diversos experimentos para estudiar la influencia de otros parámetros en la estabilidad de este tipo de residuos.

Los resultados demuestran que la estabilidad química y/o peligrosidad de este tipo de residuos no sólo se determina en función de su lixiviabilidad y de la cantidad de metales que eventualmente se pueden disolver a partir de ellos, sino también de otros parámetros como el pH en pasta de la muestra, el potencial de neutralización, el tipo de solución lixiviante, el grado de liberación de los minerales sulfurados y el volumen de solución que lavará la muestra.

Al evaluar la aplicación de las pruebas de lixiviación utilizadas actualmente, se concluye que éstas entregan una respuesta con respecto al estado de estabilidad del residuo en un momento dado, pero no permiten determinar qué puede pasar en un largo plazo. El TCLP es la prueba de lixiviación que permite disolver, comparativamente, la mayor cantidad de metal, es decir, es un buen indicador de la máxima inestabilidad que presenta un residuo y, por lo tanto, es el más apropiado para determinar la estabilidad del residuo. Por último, para determinar la evolución del residuo en el tiempo, es necesario modificar los tests existentes incluyendo algún parámetro de oxidación.

Introducción

La Comisión Nacional del Medio Ambiente (CONAMA), desde fines del año 1998 ha sometido a diversas consultas públicas el Anteproyecto del *Reglamento Sanitario sobre Manejo de Residuos Peligrosos*. Este documento en un principio generó gran inquietud en el sector minero, debido a que, según la definición que aparecía en la propuesta del anteproyecto, la mayor parte de los residuos mineros y metalúrgicos serían considerados dentro de la categoría de residuos peligrosos y, por lo tanto, estarían sujetos a una serie de requerimientos para su transporte, almacenamiento y disposición, lo que provocaría el aumento de los costos de producción y la paralización de importantes proyectos mineros. Para responder a esta inquietud, se ha introducido en el reglamento el artículo 22 que señala: *"Para efectos de la aplicación del presente reglamento y siempre que su disposición final no se realice en conjunto con residuos sólidos domésticos u otra similares, los siguientes residuos mineros masivos que provengan de las operaciones de extracción, beneficio o procesamiento de minerales no serán considerados peligrosos: a) los estériles, b) los minerales de baja ley, c) los residuos de minerales tratados por lixiviación, d) los relaves y e) las escorias. No obstante, la Autoridad Sanitaria podrá, en casos calificados, requerir de un generador la caracterización de sus residuos mineros masivos. La Autoridad Sanitaria podrá en todo caso muestrear, analizar y caracterizar la peligrosidad de dichos residuos toda vez que lo estime oportuno"*. Además, determina las condiciones que deberían cumplir dichos residuos para acogerse a esta excepción, así por ejemplo, deben presentar una baja toxicidad por lixiviación, con parámetros que no sobrepasen en más de 10% los límites especificados. De esta forma se elimina el requerimiento que exige al generador solicitar una autorización especial, y deja abierta la posibilidad que la Autoridad Sanitaria exija garantías de estabilidad de los residuos.

El artículo 22 y las consideraciones propuestas, mencionadas anteriormente, muestran claramente la necesidad de desarrollar herramientas y normas específicas para la regulación de los residuos mineros y metalúrgicos. Sin

embargo, aún no existe mucha claridad en cuanto al tipo de exigencias que deberían solicitarse para asegurar un manejo y una disposición segura de este tipo de residuos, ya que previamente se requiere una identificación de los potenciales riesgos ambientales asociados a éstos. Dichos riesgos, sobre los distintos componentes del medio ambiente y, directa o indirectamente, sobre la salud de la población, están determinados no solamente por las características mismas de los residuos, sino que también por las condiciones ambientales que deben enfrentar en su lugar de disposición.

En el marco del presente trabajo de seminario de título, se estudiará la estabilidad química de los relaves de flotación de cobre y de las escorias de fundición de cobre, y se propondrán recomendaciones para el manejo y la disposición ambientalmente segura de estos residuos mineros. Se llamará relaves de flotación, a los relaves de flotación de minerales sulfurados de cobre; y asimismo, escorias de fundición, a las escorias de fundición de cobre.

Objetivos

Objetivo general

Establecer criterios para una evaluación adecuada de la estabilidad química de los relaves de flotación y de las escorias de fundición, bajo distintas condiciones de disposición.

Objetivos específicos

- Recopilar los principales tests existentes para determinar la estabilidad química de residuos sólidos.
- Identificar los principales parámetros que determinan la estabilidad química de los relaves de flotación y de las escorias de fundición.
- Evaluar los rangos de estabilidad que corresponden a cada uno de los tests.
- Identificar y evaluar las condiciones de disposición de los residuos y los potenciales impactos ambientales asociados.
- Proponer los tests de determinación de estabilidad apropiados para distintas condiciones de disposición de los residuos.
- Formular recomendaciones para el manejo ambientalmente seguro de residuos mineros.

Capítulo 1. Antecedentes generales

1.1 Relaves de flotación

Dentro de las operaciones mineras, los relaves de flotación son obtenidos durante la etapa de procesamiento de minerales, en particular en el proceso de flotación, en donde se utiliza alguna propiedad fisicoquímica de los minerales que contienen el metal que se desea extraer desde el mineral. La flotación es un proceso físico de separación entre los sulfuros metálicos y los minerales de la ganga, desde una pulpa acuosa, que utiliza las propiedades hidrofóbicas e hidrofílicas naturales de las distintas sustancias a separar, o bien, modifica estas propiedades utilizando aditivos. De este proceso se obtiene concentrado y relave, siendo el primero el que contiene las sustancias de interés minero, y el segundo, todas las sustancias que se descartan.

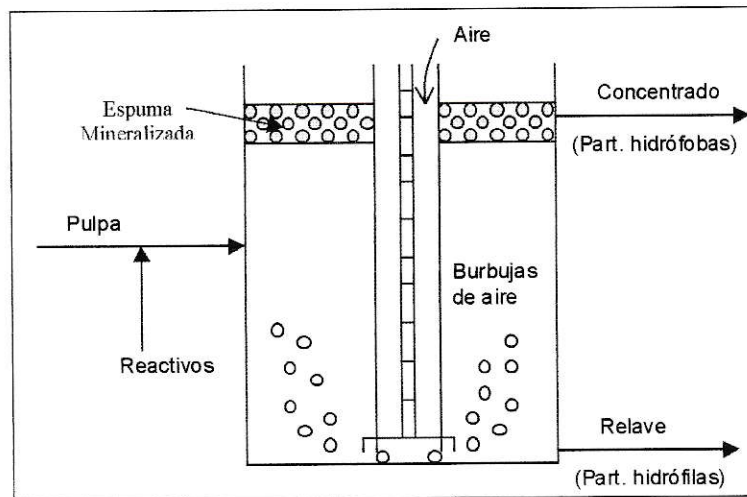


Figura 1. 1 Esquema de flotación.

Los relaves están constituidos por una suspensión fina de sólidos (una mezcla aproximada de 50% en peso de sólidos y 50% de agua). Son conducidos en forma de pulpa hacia los depósitos, llamados en Chile tranques de relaves, los que están diseñados de tal forma que permitan la decantación de los sólidos en suspensión, y dependiendo de la faena, se puede recircular la fase líquida (aguas sobrenadantes) al proceso o descartarla, ya sea a través de evaporación,

evapotranspiración, descarte a cursos de agua o infiltración. Los relaves contienen principalmente silicatos y algunos sulfuros metálicos que no han podido ser recuperados en la flotación (sulfuros de cobre como por ejemplo, covelina, calcosina y calcopirita) o que han sido deliberadamente eliminados (como por ejemplo la pirita). Su composición química se caracteriza por altos contenidos de silicio, aluminio, hierro y azufre, constituyentes principales de las rocas, como se muestra en la tabla 1.1.

Tabla 1. 1 Principales constituyentes de relaves de flotación (mg/l)

	Si	Al	Fe	S	Cu	Pb
Máximo	31.6	8.30	6.47	1.99	0.68	0.064
Mínimo	25.2	6.09	2.78	0.17	0.019	0.002

Fuente: Mohana, 2000.

De esta forma, los relaves de flotación corresponden al material de descarte en el proceso de concentración por flotación, siendo uno de los residuos de mayor volumen que se genera durante el proceso de obtención de los metales después del material estéril. En la minería del cobre, considerando minerales cuyo contenido de cobre es alrededor de 1% y a partir de los cuales se obtiene un concentrado con 30% de metal, se generan aproximadamente 97 toneladas de relave (peso seco) por cada tonelada de cobre producido. Estos residuos, en función de su composición y de las condiciones climáticas en su lugar de disposición, experimentan distintos tipos de transformaciones que pueden resultar en una migración de los metales disueltos. La solubilización de los metales resulta de una oxidación de los sulfuros residuales presentes en el relave (se produce una alteración y transformación progresiva de los sulfuros y también de los minerales de la ganga). La movilidad de los metales está controlada por el movimiento de la solución por percolación o por capilaridad y por la estabilidad de los complejos que se forman en las condiciones de pH y de potencial redox que se establecen en la solución. La actividad bacteriana juega también un rol importante en la cinética del proceso de disolución de los metales, en particular en la oxidación de la pirita. Poco se conoce de la cinética global de migración de los metales y del efecto de las condiciones climáticas.

El principal riesgo ambiental de los relaves de flotación es la posible generación de aguas ácidas, ya que los compuestos solubles pueden ser disueltos por la acción de aguas lluvias, u otras fuentes de aguas y ser transportados hacia el subsuelo, alterando la calidad química del suelo y de las aguas subterráneas, o bien, pueden entrar en contacto con aguas superficiales alterando su calidad química. Cuando los relaves están depositados en zonas de bajo nivel de precipitación, el riesgo que ocurra contaminación desde los depósitos es bajo; en cambio, cuando los relaves contienen sulfuros y el nivel de precipitación es suficiente para lixiviarlos, el riesgo de contaminación es alto, debido a la generación de aguas ácidas.

1.2 Escorias de fundición

Las fundiciones son plantas que procesan minerales o concentrados minerales, transformándolos por acción del calor (pirometalurgia). Para esto, en una primera etapa de fusión, los concentrados sulfurados de metales son alimentados a hornos junto con agentes de fusión (fundentes), formándose 2 fases fundidas no miscibles, el eje o metal blanco (sulfuros) y la escoria (óxidos); y una fase gaseosa que contiene principalmente SO_2 y polvos. El objetivo principal de la fundición es asegurar la conversión a sulfuro de todo el cobre presente en la carga. De esta forma, los polvos son recuperados y reciclados, o tratados en procesos externos, mientras que el eje, que contiene la mayor parte del metal de interés, pasa a la etapa de conversión. Dentro de este proceso, las escorias se forman a partir de los óxidos en la carga del horno fundente y de los óxidos de hierro que se producen por la oxidación durante la fusión; y luego de un proceso de limpieza en un horno especial destinado a recuperar la mayor parte del cobre, son eliminadas. Existe también un proceso alternativo que permite recuperar el cobre por flotación, previo una molienda de la escoria de fusión.

Las escorias principalmente fijan el hierro y otros metales presentes en el concentrado, mediante la generación de compuestos estables con la sílice que se

utiliza como fundente, generando una estructura vítrea, constituida por óxidos de silicio y hierro, con bajo contenido de cobre, como se muestra en la tabla 1.2.

Tabla 1. 2 Principales constituyentes de escorias de fundición (%)

	SiO ₂	Fe (total)	Cu	Fe ₃ O ₄	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
Máximo	40	37	1,06	10	9	11	6
Mínimo	29	25	0,31	2	4	5	2

Fuente: Mohana, 2000.

Las escorias son retiradas desde los hornos y son dispuestas, en estado fundido, en vertederos que se encuentran en áreas de pequeñas quebradas, pudiendo afectar al paisaje. Además, se deben considerar medidas de seguridad, ya que la descarga se realiza a altas temperaturas.

De esta forma, las escorias de fundición son los residuos más masivos generados en los procesos de fusión y conversión de los concentrados de cobre, para producir una tonelada de cobre se generan entre 1,8 a 2,4 toneladas de escoria. Generalmente, se considera que son residuos particularmente estables y, que su estructura vidriosa impide una removilización de los metales. Sin embargo, bajo ciertas condiciones, las escorias pueden experimentar transformaciones que afectan su estabilidad. La composición inicial y la velocidad de enfriamiento son factores que también pueden afectar su estabilidad. Se han realizado varios estudios sobre la alteración ambiental de escorias siderúrgicas y escorias de la metalurgia del plomo, pero existen escasos estudios en cuanto a las escorias de fundiciones de cobre.

El principal riesgo ambiental de las escorias de fundición está dado por las posibles alteraciones resultantes de las precipitaciones en zonas donde se encuentran dispuestas, ya que el contenido de metales de éstas puede ser lixiviado y transportado, contaminando aguas subterráneas y superficiales. Por otra parte, la naturaleza vítrea de las escorias de la industria del cobre, permite que éstas puedan ser reutilizadas en relleno de terrenos, o bien, como sustrato artificial. Esta característica minimiza el riesgo ambiental, ya que la probabilidad de liberación de metales es baja.

1.3 Pruebas de lixiviación

En 1976 Estados Unidos promulga el *Resource Conservation and Recovery Act (RCRA)*, Acta por la Conservación y Recuperación de los Recursos, donde encarga a la Agencia de Protección Ambiental (EPA) la tarea de identificar las características de peligrosidad de los residuos, o bien, presentar un listado de residuos peligrosos particulares.

Según la EPA, un residuo sólido es cualquier desperdicio, desecho, sedimento proveniente de plantas de tratamiento de aguas servidas, de plantas de tratamiento de agua potable, o proceso de control de contaminación atmosférica u otro material desechado, incluidos sólidos, líquidos, semisólidos, o material contenido en gases, que resultan de la industria, comercio, minería u operaciones agrícolas y de actividades de la comunidad, pero que no incluye materiales sólidos o materiales disueltos en flujos de irrigación o descargas industriales que son fuentes puntuales sujetas a permisos (ACS, 1992).

El Acta por la Conservación y Recuperación de los Recursos de Estados Unidos, define residuo peligroso como cualquier residuo, desecho, lodo, líquido o combinación de ellos, que debido a su cantidad, concentración o características físicas, químicas o infecciosas; pueda:

(a) causar, o contribuir en forma significativa a un aumento en la mortalidad o enfermedades irreversibles graves, o enfermedades reversible incapacitantes; o

(b) representar un peligro substancial o potencial a la salud humana, o al medio ambiente si no son tratados, almacenados, transportados o eliminados adecuadamente, o si no se manejan en forma adecuada (Sorini, 2000).

A partir de esta definición, la EPA identificó cuatro características de peligrosidad de un residuo: toxicidad, corrosividad, reactividad e inflamabilidad; y en forma conjunta desarrolló una prueba de lixiviación que permite determinar si un residuo es o no peligroso.

En Chile, el Anteproyecto del *Reglamento Sanitario sobre Manejo de Residuos Peligrosos* la definición de residuo peligroso señala: “*residuo o mezcla de residuos que puede presentar riesgo para la salud pública y/o efectos adversos al medio ambiente, ya sea directamente o debido a su manejo actual o previsto, como consecuencia de presentar algunas de las características señaladas en el artículo 11*”. En el artículo 11 se identifican las siguientes características de peligrosidad: toxicidad aguda, crónica y extrínseca, inflamabilidad, reactividad y corrosividad.

Una prueba de lixiviación implica el contacto de una muestra del material de residuo con un volumen determinado de líquido, para determinar que constituyentes serán lixiviados por el líquido y, podrían ser potencialmente liberados al medio ambiente. Actualmente, existe una variedad de métodos de lixiviación para ser aplicados en residuos, que varían en el tipo de líquido de extracción, pH inicial de lixiviación, y razón sólido/líquido (Sorini, 2000).

Estas pruebas tratan diversos aspectos de la lixiviación, tales como los mecanismos físicos implicados, interacciones químicas entre el residuo y el líquido de lixiviación, y la lixiviación en función del tiempo. La aplicación de las pruebas de lixiviación es necesaria tanto para la prevención, como para el control y la regulación de los potenciales impactos ambientales. En el caso de la prevención, las pruebas de lixiviación pueden ser utilizadas en la confección de estudios de impacto ambiental para demostrar si un residuo es generador de contaminación, o de algún grado de impacto ambiental; por otra parte, para el control y la regulación de los potenciales impactos ambientales, los tests de lixiviación establecen procedimientos estándares para medir la posible generación de contaminación de una faena productiva y, a partir de esto, formular las recomendaciones adecuadas para el manejo de residuos.

Los siguientes procedimientos, desarrollados por la EPA, la BC y la ASTM se usan actualmente, o bien, han sido usados como parte de los programas de predicción de drenaje ácido de rocas, para determinar la naturaleza y cantidad de constituyentes solubles que pueden ser lavados desde materiales bajo

condiciones de precipitación natural. El protocolo de cada una de las pruebas de lixiviación, para ser aplicadas en residuos sólidos, aparece en el Anexo, desde la sección 7.1–7.4.

Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), EPA Method 1311 (U.S. EPA, 1984):

El TCLP fue diseñado para simular la lixiviación que experimentará un residuo en un suelo de relleno sanitario, en un escenario de co-disposición de 95% de residuo municipal y 5% de residuo industrial. El TCLP determina la movilidad en el residuo de determinados constituyentes tóxicos, sean éstos elementos o compuestos químicos, tanto de origen orgánico como inorgánico. La mezcla de ácido acético e hidróxido de sodio, utilizada como solución lixivante, está relacionada con la alcalinidad de la fase sólida del residuo. El TCLP fue desarrollado en 1984 bajo la Enmienda de Residuos Sólidos Peligrosos del RCRA y es el método regulador de la EPA para la clasificación de residuos como peligrosos o no peligrosos, basado en la toxicidad. Si el extracto TCLP contiene alguno de los constituyentes de características tóxicas en una cantidad equivalente o mayor a las concentraciones especificadas en el CFR 40 (1992), el residuo posee la característica de toxicidad y es un residuo peligroso. Este método está considerado en el Anteproyecto del *Reglamento Sanitario sobre Manejo de Residuos Peligrosos* para la identificación de característica de toxicidad extrínseca de un residuo.

Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP), EPA Method 1312 (U.S. EPA, 1988):

El SPLP es un método de extracción por agitación, que simula la lluvia ácida y, que se utiliza para evaluar el impacto que pueden tener los suelos contaminados en las aguas subterráneas. El SPLP determina la movilidad de los constituyentes orgánicos e inorgánicos presentes en aguas residuales, suelos y residuos. La solución lixivante es una mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico con un valor de pH que refleja el de la lluvia ácida.

Special Waste Extraction Procedure (SWEP), Leachate Extraction Procedure (BC Waste Management Act, 1992):

Este método fue desarrollado específicamente para residuos sólidos especiales, que corresponden a aquellos que no son utilizados por largo tiempo y que presentan problemas con su reciclaje, tratamiento y disposición. El método no es usado para los residuos probados a través de ABA (Balance Ácido-Base). El balance ácido-base consiste en determinar los minerales potencialmente generadores y consumidores de ácido. Los minerales generadores de ácido se estiman a partir de la cantidad de azufre presente en la muestra de residuo, a la vez que, la cantidad de minerales consumidores de ácido, o mejor dicho, de bases neutralizadoras, se determina tratando la muestra con un exceso conocido de ácido clorhídrico estandarizado, que reacciona completamente con los neutralizadores. La solución lixivante del SWEP es una dilución de ácido acético que debe permanecer a pH constante durante la extracción.

Standard Test Method for Shake Extraction of Solid Waste with Water, ASTM Method D-3987 (ASTM, 1995):

Este método permite la generación rápida de un lixiviado a partir de un residuo sólido, que posteriormente se usa para estimar la movilidad de constituyentes inorgánicos, y no ha sido probado para constituyentes orgánicos. Este procedimiento no está pensado para generar un lixiviado representativo de la lixiviación producida en el lugar de disposición de la muestra, ya que no simula las condiciones específicas de lixiviación del sitio. De esta forma, el método es representativo de la muestra de residuo, y por lo tanto, no requiere reducción de tamaño de partícula. La solución lixivante utilizada es agua destilada a pH ajustado según protocolo.

Los procedimientos antes descritos utilizan diferentes parámetros de lixiviación, los que aparecen resumidos en la tabla 1.3.

Tabla 1. 3 Principales parámetros de las pruebas de lixiviación

	Rango De pH	Relación sólido/ líquido	Granulometría	Duración (horas)	Solución Lixivante	Temperatura
TCLP EPA 1311	< 5,0	1/20	< 9,5 mm	18 ± 2	Hac/NaOH	23 ± 2 °C
SPLP EPA 1312	< 4,2	1/20	< 9,5 mm	18 ± 2	H ₂ SO ₄ /HNO ₃	23 ± 2 °C
SWEP BC	< 5,0 ± 0,2	1/20	< 9,5 mm	24	Hac	20 – 25 °C
ASTM 3987	5,0 – 5,5	¼	No especificado	18	H ₂ O	No especificado

Por otro lado, existen otros métodos de lixiviación, que son utilizados en Canadá y en los países europeos, que a continuación se describen, pero no formarán parte del análisis de este estudio, ya que las condiciones ambientales de las regiones donde se desarrollaron, y donde se aplican estos tests son muy diferentes a las de Chile.

Leachate Extraction Procedure (LEP) (Ministry of the Environment of Canada, 1985):

El LEP es una prueba de lixiviación por extracción con agitación, que corresponde a la norma reguladora usada en la provincia de Ontario, Canadá; y es idéntico al que se utiliza en las provincias de British Columbia, Alberta, y Manitoba (Environment Canada, 1990). La prueba implica monitorear el pH del residuo en agua pura, y usar una solución de ácido acético para mantener el pH de agitación en $5,0 \pm 0,2$. El LEP se basa en un escenario simple de co-disposición de residuos industriales en un relleno municipal.

Availability Test (NEN 7341) (Netherlands Normalization Institute, 1993):

La prueba de disponibilidad es un método de extracción con agitación, que está basada en lixiviar una muestra muy fina de residuo, bajo dos condiciones controladas de pH, a pH 4,0 y pH 7,0. El propósito de esta prueba es determinar la cantidad de un elemento que se puede lixiviar desde un material, bajo condiciones ambientales extremas, que consisten en realizar la extracción en un tiempo muy largo y con la mayor desintegración del material. Con esto se

asegura que las reacciones de oxidación y de neutralización estén casi completas, y además, se asegura un mayor grado de reacción, ya que el residuo pierde casi completamente la capacidad de neutralización de ácido.

French Leach Test (Agence Française de Normulisation, 1987):

Esta es una prueba de extracción con agitación, que corresponde al método estándar utilizado por la norma reguladora del Ministerio Francés del Medio Ambiente, y permite determinar la fracción soluble de un residuo sólido en una solución acuosa. Este procedimiento requiere reducción de tamaño de partícula e implica agitación mecánica de la muestra con agua, en una razón de líquido a sólido de 10:1 por 16 horas. Se realiza una segunda y tercera extracción, y puede ser determinada la fracción soluble acumulada de extracto para cada componente.

German Leach Test (DIN 38414 S4) (Institut fur Normung, 1984):

Esta es la prueba de lixiviación que generalmente se utiliza en Alemania. Es una prueba de extracción con agitación que involucra un agitador de mesa para una extracción por 24 horas, con una razón líquido a sólido de 10:1. El método es aplicable a sólidos, pastas, y lodos. Las ventajas del método son su rapidez, su reproducibilidad extremadamente buena, y su sencillez. Sin embargo, el método es criticado por usar una razón de líquido a sólido de 10:1, que raramente se alcanza bajo condiciones de suelos de rellenos de este país.

TVA (TVA, Switzerland, 1998):

Esta prueba de extracción con agitación corresponde a la normativa reguladora de Suiza. El método necesita 100 a 200 gramos de muestra para ser extraída, usando agua saturada de dióxido de carbono, en una razón de líquido a sólido de 10:1 por 24 horas. La inyección continua de dióxido de carbono representa una reducción de escala de tiempo.

Los procedimientos, antes descritos, utilizan diferentes parámetros de lixiviación, los que aparecen resumidos en la tabla 1.4.

Tabla 1. 4 Principales características de las pruebas de lixiviación de Canadá y Europa

Test	Rango de pH	Relación sólido/ líquido	Duración (horas)	Solución Lixivante
Leachate Extraction Procedure LEP Canadá	5.0 ± 0.2	No especificado	No especificado	HAc
Availability Test NEN 7341 Países Bajos	4.0 y 7.0	No especificado	Periodos largos (>24)	No especificado
French Leach Test Francia	No especificado	1/10	16	No especificado
German Leach Test DIN 38414 Alemania	No especificado	1/10	24	No especificado
TVA 1998 Suiza	No especificado	1/10	24	H ₂ O/CO ₂

1.4 Co-disposición de residuos

Para diseñar las pruebas de lixiviación, que se utilizan frecuentemente en Estados Unidos, la EPA desarrolló una serie de suposiciones que describen la forma en que un residuo debe ser dispuesto, para no ser considerado como peligroso. De esta forma, cuando el generador no cumple con estas suposiciones, se denomina escenario de mal manejo, o de mala administración, y simula el peor de los casos de manejo de residuos sólidos.

El TCLP es una prueba que está basada en un escenario donde los residuos mineros serían co-dispuestos con los residuos sólidos municipales. Mientras la EPA reconoce que los residuos mineros pueden ser generados en grandes volúmenes y manejados en rellenos simples, no cree que tales residuos se manejen exclusivamente en rellenos simples o dentro del sitio. En particular, cuando los residuos mineros son generados en grandes volúmenes, no pueden ser co-dispuestos con residuos sólidos municipales, sino que deben ser co-dispuestos en rellenos simples, dentro del sitio de la faena o fuera del sitio de la faena.

Sobre la base de una serie de antecedentes recopilados en Estados Unidos, se presentaron varios ejemplos de co-disposición y potencial co-disposición de residuos mineros con otros residuos, los que se han clasificado según el nivel de evidencia señalado en la co-disposición (U.S. EPA, 1995).

a) Co-disposición consciente. Se conocen casos bien definidos de co-disposición de residuos mineros y otros residuos, donde cantidades considerables de residuos mineros fueron descargados en varios basureros municipales. Estos casos proporcionan evidencia de que los residuos de procesos mineros pueden ser co-dispuestos con residuos sólidos municipales, y que el TCLP puede, por lo tanto, ser aplicado a residuos de procesos mineros.

b) Co-disposición accidental. Esta categoría se caracteriza por casos de posible co-disposición, donde algunos residuos fueron depositados en sitios que se utilizaron durante mucho tiempo para la basura de la comunidad y escombros en general; y también, otros casos donde algunos suelos que se utilizaron inicialmente para residuos mineros menores, luego fueron ocupados para residuos sólidos municipales. Mientras existe alguna incertidumbre sobre el origen de tales residuos y su disposición, existe una posibilidad significativa de que haya residuos no exentos de procesos mineros, y la EPA cree que esta información debe ser considerada en la evaluación de las condiciones de suelos de relleno o sus semejantes.

c) Casos donde el potencial para co-disposición existe o existió, ya sea on-site (en el sitio) u off-site (fuera del sitio). Existen numerosos ejemplos donde habría podido ocurrir co-disposición, tales casos implican residuos de procesos mineros y residuos sólidos municipales que son dispuestos cerca el uno del otro (es decir, en dos áreas separadas de disposición on-site). La co-disposición también pudo haber ocurrido en sitios donde los basureros fueron instalados en suelos usados previamente para actividades mineras. Estos ejemplos no demuestran que la co-disposición o la potencial co-disposición, en tales situaciones, sea real.

La evidencia descrita anteriormente, indica que los residuos mineros en Estados Unidos han sido co-dispuestos con residuos sólidos municipales (en el sitio y fuera del sitio) en décadas pasadas, y en algunos casos tan recientes como en los años noventa. Por otro lado, evidencia adicional indica convincentemente que los residuos mineros se pueden co-disponer con residuos sólidos municipales. También está claro que la co-disposición no ha ocurrido solamente en regiones áridas, también en áreas con alto nivel de precipitaciones. En muchos de los sitios descritos anteriormente, existe o existió la amenaza de contaminación, debido a la migración del lixiviado a aguas subterráneas, a aguas superficiales y al suelo circundante. Dado que en el pasado los residuos mineros fueron co-dispuestos con residuos sólidos municipales, y que esto dio como resultado una amenaza para el ambiente, la EPA ha justificado la aplicación del TCLP a estos residuos para determinar si son o no peligrosos (U.S. EPA, 1995).

El escenario del TCLP considera la ubicación de la industria de procesos mineros cercana a los centros de población, lo cual es poco usual, especialmente en Chile. Es por esto, que la EPA recomienda que para algunos casos el SPLP sea usado como una alternativa al TCLP, para determinar la toxicidad de residuos de procesos mineros (U.S. EPA, 1995). Para este estudio, las pruebas preliminares realizadas con el TCLP entregaron más resultados que los demás tests de lixiviación, y aunque este test no es aplicable a la realidad chilena, se hace necesaria su utilización en una serie de experiencias. De esta forma, es posible validar el uso del TCLP como lo indica el Anteproyecto del *Reglamento Sanitario sobre Manejo de Residuos Peligrosos*.

1.5 Localización de los sitios de residuos mineros

Según la industria minera, los residuos generados en sus procesos están dispuestos en lugares exclusivos para este fin, donde no entran en contacto con residuos de otra naturaleza. Por otra parte, la EPA sugiere que si los residuos mineros están sujetos a ciclos de clima húmedo y seco, los cuales generan erosión, pueden romper los residuos en pequeñas partículas, o bien, si están

localizados en áreas en que las características climáticas y geológicas, pueden aumentar el potencial de lixiviación de estos residuos (U.S. EPA, 1995).

Si las instalaciones de procesos mineros se encuentran situadas en lugares cercanos a centros urbanos, la contaminación de los residuos dispuestos incorrectamente en estos sitios podría afectar a un número significativo de personas, debido al riesgo de derramamiento y liberación de contaminantes. En Chile, la mayor parte de las instalaciones mineras están ubicadas en lugares lejanos a áreas urbanas grandes, pero en la proximidad de comunidades suburbanas más pequeñas, que se pueden ver afectadas por algún tipo de contaminación del agua. Así es el caso de Chuquicamata, ubicada en la II Región, donde la actividad minera está vinculada con la ciudad de Calama, o bien, el caso de la zona central, donde las actividades mineras están localizadas en el margen cordillerano al lado del valle central, donde interfieren con las actividades urbanas.

Cuando las actividades mineras están localizadas en zonas húmedas de precipitación significativa, es probable que los residuos mineros se encuentren expuestos a ciclos de clima húmedo y seco, que contribuyen a la reducción de tamaño de partícula, y por lo tanto, pueden hacer que el potencial de lixiviación de los residuos mineros sea mayor. Por el contrario, en el país la mayoría de los centros mineros están ubicados principalmente en áreas altiplánicas y desérticas, que se caracterizan por ser áridas y de bajas precipitaciones, lo que disminuye el potencial de lixiviación de los residuos.

La localización de instalaciones de procesos mineros en o cerca de ambientes sensibles, aumenta la probabilidad de que los contaminantes puedan emigrar fácilmente a aguas subterráneas y posiblemente a abastecimientos de agua potable. En Chile, la IV Región presenta este tipo de características, donde existe una zona de transición entre la faena minera y el área agrícola del valle de Copiapó, que eventualmente se podría ver afectada por la liberación y el posterior

transporte de metales provenientes de residuos mineros a receptores, como cuerpos de agua o terrenos agrícolas.

1.6 Estabilidad química de residuos

Cuando se habla de estabilidad física de un residuo, se refiere a que la disposición de los residuos sea estable a través del tiempo, esto es que no se produzca transporte, ni movimiento de material (residuos) que modifiquen la configuración en que éstos son dispuestos. Por otro lado, la estabilidad química de un residuo, se refiere a que los residuos deben estar dispuestos y manejados de manera tal de mitigar posibles cambios químicos que pudiesen afectar algún componente del medio. Es decir, que no se produzcan reacciones químicas en los residuos que podrían alterar el medio ambiente. Por último, es importante establecer la estabilidad del residuo frente a eventuales acontecimientos de lixiviación con soluciones a diferentes pH (ácidos y básicos).

En efecto, la estabilidad de los residuos dependerá en primer lugar de sus características químicas y físicas propias, pero también de las condiciones ambientales que deberán enfrentar estos residuos en su lugar de disposición. De este modo, algunos residuos mineros pueden ser inestables porque, como se mencionó antes, los desechos sulfurados pueden generar ácido y su posterior drenaje puede contener altas concentraciones de metales y sales. Incluso, los desechos que no generan ácido pueden eliminar metales y otros componentes en el proceso de lixiviación. Además, los sedimentos de los desechos mineros que llegan a sistemas naturales de agua pueden generar alteraciones en los medios acuáticos y marinos y también es posible que eliminen metales si se presentan cambios en las condiciones ambientales donde se encuentran (temperatura, pH, etc.).

La estabilidad de los residuos mineros no sólo es importante en condiciones normales, sino también en condiciones extremas. Aunque la mayoría de los depósitos de estos residuos se encuentran en lugares donde no se presentan

altos niveles de precipitación, temperaturas extremas, humedad excesiva, vientos huracanados, altas presiones, aridez extrema y otras; es posible que en algunos períodos las condiciones cambien, y se vuelvan extremas. Dado este supuesto, las pruebas de lixiviación debería estudiar también la estabilidad frente a situaciones extremas.

Capítulo 2. Materiales y métodos

2.1 Materiales

2.1.1 Muestras de relaves

Se utilizaron 7 muestras de relaves provenientes de diferentes faenas mineras, las cuales fueron denominadas según el lugar de origen de cada una. Las muestras provienen de diferentes plantas concentradoras de Chile y de una planta de cianuración de Nicaragua (El Limón).

Tabla 2. 1 Muestras de relaves

Muestra de relave	Ubicación	Cía. Minera	Tipo de relave
Candelaria	III Región, Chile	Phelps Dodge	Relaves recientes de minería del cobre
Chacay	IV Región, Chile	Cía. Minera El Chacay	
Los Leones	V Región, Chile	CODELCO, División Andina	
El Limón	Municipio de León, Nicaragua	Tripton Minera S.A.	Relave antiguo de minería de oro
Piuquenes	V Región, Chile	CODELCO, División Andina	Relaves antiguos, muy oxidados de la minería del cobre
Piuquenes Muro			
Piuquenes Plantado			

2.1.2 Muestras de escorias

Se utilizaron 4 muestras de escorias provenientes de diferentes procesos de fundición, que fueron denominadas según el proceso de donde se obtuvieron. Las muestras son originarias de diferentes instalaciones mineras de Chile.

Tabla 2. 2 Muestras de escorias

Muestra de escoria	Ubicación	Cía. Minera	Tipo de escoria
Convertidor Teniente 1	II Región, Chile	CODELCO, División Chuquicamata	Convertidor
Convertidor Teniente 2			Convertidor
Descarte Teniente			Descarte
Horno Caletones	VI Región, Chile	CODELCO, División El Teniente	Horno de limpieza

2.1.3 Análisis de muestras

Para el estudio de la composición de las muestras de residuos mineros, y también del contenido de metales de los lixiviados, se realizaron los siguientes análisis:

- (a) Análisis por absorción atómica del contenido de hierro y cobre de los relaves de flotación.
- (b) Análisis de contenido total de azufre presente en los relaves de flotación, a través de horno Leco.
- (c) Análisis por microscopía para identificar las especies mineralizadas de cobre sulfurado y hierro de algunos relaves de flotación.
- (d) Análisis de granulometría y liberación de minerales sulfurados de algunos relaves de flotación.
- (e) Análisis por absorción atómica para determinar el contenido de hierro, cobre y arsénico de los lixiviados de relaves y escorias.

2.2 Metodología utilizada

Para estudiar la estabilidad química de relaves de flotación y escorias de fundición se realizaron una serie de experiencias, entre ellas, pruebas de lixiviación, pruebas de predicción del drenaje ácido de minas, estudio del pH y otras.

2.2.1 Pruebas de lixiviación

Se aplicaron los tests de lixiviación para cada muestra de residuo minero, según el procedimiento indicado en el Anexo. Según la granulometría requerida para las pruebas de lixiviación, los relaves tenían un tamaño de partícula adecuado para aplicar directamente el proceso de lixiviación. En el caso de dos muestras de escorias, Convertidor Teniente 2 y Escoria de Descarte, fue necesario disminuir el tamaño de partícula de la muestra al nivel requerido, según el protocolo específico de cada test.

a) TCLP: En esta prueba la muestra se coloca en contacto con un medio ácido, que intenta simular el lavado natural de un residuo sólido. Según el pH inicial del residuo, se debe escoger entre dos soluciones lixiviantes. Estas soluciones lixiviantes están constituidas por mezclas de ácido acético glacial, con y sin hidróxido de sodio; pH 4,93 y 2,88, respectivamente. La extracción se realiza con una cantidad de líquido de 20 veces la cantidad de sólido (razón másica).

b) SPLP: En esta prueba la muestra se coloca en contacto con un medio ácido, que intenta simular la lluvia ácida que lixivía a un residuo sólido. Al igual que en el TCLP, según el pH inicial del residuo se debe escoger entre dos soluciones lixiviantes. Estas soluciones contienen una mezcla diluida de ácido sulfúrico y ácido nítrico, pH 4,20 y 5,00, respectivamente. El procedimiento indica que la solución lixivante a pH 4,20 debe ser utilizada para la determinación de la lixiviación de residuos y aguas residuales, mientras que la otra se utiliza para la determinación de la lixiviación del suelo. La extracción se realiza con una cantidad de líquido de 20 veces la cantidad de sólido (razón másica).

c) SWEP: En esta prueba la muestra se coloca en contacto con un medio ácido, que intenta simular el lavado natural de un residuo sólido. Para esto se utiliza un medio ácido constituido por ácido acético, a pH 5,20. Una de las características de este procedimiento, es que el pH debe ser monitoreado durante el curso de la extracción, que ocupa un tiempo total de 24 horas. Durante el monitoreo del pH se deben agregar distintas alícuotas de ácido acético para mantener el pH

cercano a 5,20. La extracción se realiza con una cantidad de líquido de 20 veces la cantidad de sólido (razón másica), con una pequeña variación en función de la cantidad de ácido acético agregado para mantener el pH.

d) ASTM 3987: Este procedimiento es bastante simple, porque no utiliza ningún reactivo adicional, sólo se ocupa agua a pH 5,5; por lo que es posible usar agua destilada que registra un pH $5,2 \pm 0,2$. Tampoco requiere que el residuo tenga una granulometría específica, y por último, se puede escoger arbitrariamente el peso de la muestra a probar. La extracción se realiza con una cantidad de líquido de 4 veces la cantidad de sólido (razón másica).

Fración de metales disueltos

La concentración de metales disueltos que entregó cada test y la cantidad de metal presente en las muestras, obtenida a través de la caracterización química, permiten calcular el porcentaje de metal que disuelve cada prueba de lixiviación.

2.2.2 Estudio del pH de lixiviación

La solución lixivante de cada prueba tiene un pH determinado que, por lo general, se encuentra en el rango de pH ácido. Por otro lado, el pH que se establece por reacción del sólido con la solución lixivante, después de haber añadido la solución, se denominará pH de lixiviación. Para estudiar como reacciona el residuo en función del pH de la solución lixivante, y reflejado en el pH de lixiviación, se realizaron varias experiencias donde se utilizaron diferentes soluciones lixivantes, modificando su preparación con el fin de obtener pH ácido y básico. Asimismo, se realizaron pruebas para estudiar la influencia de la cantidad de solución lixivante en el pH de lixiviación. En todas las experiencias se utilizó el TCLP como procedimiento general, y a partir de éste se realizaron las modificaciones necesarias.

Monitoreo del pH de lixiviación

Se procedió a monitorear el pH de lixiviación durante la realización de cada test. Para cada muestra de residuo minero se midió el pH al inicio de cada test, y también al final de éste.

Influencia del pH de solución lixivante sobre el pH de lixiviación

Para estudiar la influencia del pH de solución lixivante, se midió la variación del pH de lixiviación en el tiempo, utilizando soluciones lixiviantes a distintos pH iniciales. En cada experiencia se colocó 5 g de muestra y se agregó 100 ml de solución lixivante. Para esto se prepararon soluciones lixiviantes TCLP, a las que se les agregó ácido sulfúrico hasta alcanzar pH 2,0 y pH 3,0; la primera se usó para la lixiviación de todas las muestras, y la segunda se utilizó sólo en las muestras que presentaron un comportamiento particular en la experiencia a pH 2,0. Luego, se prepararon soluciones lixiviantes TCLP, a las que se les añadió hidróxido de sodio hasta llegar a pH 12,0 y pH 11,0, utilizando la primera para todas las muestras, y la segunda sólo en las muestras que presentaron un comportamiento particular en la experiencia a pH 12,0. La lixiviación se realizó durante 8 días.

Influencia de la razón sólido/líquido en el pH de lixiviación

Se estudió la influencia de la razón sólido/líquido sobre el pH de lixiviación para el caso de relave Piuquenes, el cual presentó el pH más ácido durante la realización de las pruebas de lixiviación. De esta forma es posible analizar si mantiene su comportamiento ácido frente a volúmenes mayores de ácido o base. Para esto, se colocó 5 g de muestra en contacto con varios volúmenes de solución lixivante. Se utilizaron dos soluciones lixiviantes, una a pH 2,0 y otra a pH 10,0. La solución lixivante ácida se preparó a partir del líquido de extracción del TCLP, modificado por medio de ácido sulfúrico y la solución alcalina, con el mismo líquido modificado por medio de hidróxido de sodio. En cada experiencia se varió la relación sólido/líquido (peso/peso) entre 1/10 a 1/100.

Monitoreo del pH de lixiviación durante el aumento del volumen de solución lixivante

Esta experiencia consiste en aumentar gradualmente el volumen de solución lixivante para una misma muestra, durante un período de lixiviación determinado. El aumento constante de la cantidad de solución lixivante permite seguir la tendencia del pH de lixiviación de un residuo, en un tiempo dado. Para esto, se colocó 5 g de muestra de residuo minero, y se agregaron alícuotas de 5 ml de agua destilada a pH 5,5 cada un minuto, al igual que en el test ASTM, hasta completar un volumen de 500 ml. El pH de lixiviación se midió después de añadir cada alícuota. Se realizó el mismo experimento para las muestras El Limón y Piuquenes, utilizando solución lixivante a pH 2,0 y 12,0; la primera se preparó a partir de agua destilada y ácido sulfúrico, y la segunda a partir de agua destilada e hidróxido de sodio. La utilización de agua destilada (test ASTM) para la primera parte de este monitoreo, entrega valores de pH de lixiviación que están directamente relacionados con la naturaleza de los residuos. En cambio, en la segunda parte del monitoreo, al modificar el pH del agua destilada, los valores de pH de lixiviación son un reflejo de la interacción entre la solución lixivante y el residuo.

2.2.3 Ensayos químicos

pH en pasta

Para determinar si antes del análisis ha ocurrido generación de ácido, se mide el pH en pasta de la muestra (Sobek, 1978). El procedimiento se presenta en el Anexo (sección 7.6). Por lo general, si la muestra tiene un pH mayor que 8,0, es probable que contenga carbonatos reactivos (hidróxidos, silicatos, arcillas), los cuales pueden neutralizar una posible generación de ácido. Si la muestra tiene un pH menor que 5,0, es posible que haya habido generación de ácido debido a la presencia de minerales sulfurados reactivos.

Potencial neto de neutralización

El potencial neto de neutralización es un balance entre la producción de ácido de un residuo minero y el consumo (neutralización) de éste por los componentes del residuo, expresados en su equivalente en carbonato de calcio. Se denomina potencial de acidez (PA) a la cantidad de carbonato equivalente necesaria para neutralizar el ácido potencialmente generado, y potencial de neutralización (PN) a la cantidad de minerales consumidores de ácido efectivamente presentes en el material, expresado en su equivalente en carbonato de calcio. De esta forma, el potencial neto de neutralización (PNN) corresponde a la diferencia entre PA y PN.

$$\text{PNN} = \text{PN} - \text{PA}$$

Cuando el PNN tiene un valor positivo la muestra no será una fuente generadora de ácido.

(a) Potencial de acidez. El potencial de generación ácido de la muestra se calcula generalmente en base al contenido de azufre presente como sulfuro. El sulfuro se calcula por diferencia entre el azufre total y el sulfato, aunque en algunos casos no es recomendable restar el sulfato, ya que está presente como producto almacenado del drenaje ácido y podría movilizarse si las condiciones cambian dentro del residuo.

(b) Potencial de neutralización. El potencial de consumo de ácido se calcula en base al contenido de minerales consumidores de ácido. La cantidad de minerales neutralizadores se determina por titulación por retroceso con cantidades conocidas de ácido y base valorizados. El procedimiento se presenta en el Anexo (sección 7.5).

Capítulo 3. Resultados

3.1 Análisis de residuos mineros

3.1.1. Caracterización química de relaves

La caracterización química de los relaves de flotación se realizó en el laboratorio externo ALS Geolab S.A. Los metales cobre y hierro se analizaron por absorción atómica y la determinación del azufre total se hizo a través del horno LECO, que consiste en la combustión de la muestra con detección de los gases producidos por infrarrojos. Los resultados aparecen en la tabla 3.1.

Tabla 3. 1 Composición química de relaves

Muestra	% Cu	% Fe	% S
Candelaria	0,05	18,25	1,83
Chacay	0,08	1,01	0,06
Los Leones	0,14	4,63	1,00
El Limón	0,01	2,65	0,53
Piuquenes	0,30	4,41	1,58
Piuquenes Muro	0,06	3,82	0,13
Piuquenes Plantado	0,08	5,56	0,61

3.1.2. Caracterización química de escorias

El análisis químico de dos muestras de escorias fue proporcionado por el Área de Pirometalurgia del Departamento de Ingeniería de Minas de la U. de Chile, y se presenta en la tabla 3.2.

Tabla 3. 2 Composición química de escorias

Muestra	% Cu	% Fe	% S
Convertidor Teniente 1	8,6	40,1	2,7
Convertidor Teniente 2	7,02	41,5	1,3

3.1.3. Análisis semicuantitativo de las especies metálicas de relaves

La identificación de especies minerales de relaves fue realizada por la Sección Caracterización e Identificación de Minerales del Departamento de Ingeniería de Minas de la U. de Chile, estudiando las muestras de Chacay, Piuquenes Plantado, Los Leones y El Limón. Este reporte informó que todas las muestras de relaves corresponden a minerales sulfurados de cobre, los sulfuros se presentan generalmente muy finos; siendo los porcentajes de sulfuro escasos, a excepción de Los Leones, que acusa un porcentaje levemente superior. Este análisis se resume en la tabla 3.3.

Tabla 3. 3 Análisis semicuantitativo de especies minerales de relaves

Muestra	Especies	Fórmula Química	Porcentaje (% peso)
Chacay	Calcopirita	$CuFeS_2$	Ocasional
	Calcosina	Cu_2S	Ocasional
	Covelina	CuS	Ocasional
	Magnetita	Fe_3O_4	Ocasional
Los Leones	Calcopirita	$CuFeS_2$	1,2
	Hematita	Fe_2O_3	2,5
	Magnetita	Fe_3O_4	2,8
	Pirita	FeS_2	0,9
El Limón	Calcopirita	$CuFeS_2$	0,3
	Pirita	FeS_2	3,7
Piuquenes Plantado	Calcopirita	$CuFeS_2$	0,2
	Hematita	Fe_2O_3	1,4
	Magnetita	Fe_3O_4	7,4

3.1.4. Granulometría y liberación de minerales sulfurados de relaves

El análisis de la granulometría y liberación de minerales sulfurados de relaves de Chacay, Piuquenes Plantado, Los Leones y El Limón; fue realizado por el laboratorio mencionado en el punto anterior. En este estudio se informó que la granulometría promedio de la mineralización sulfurada de cobre varía entre 2 micrones y 250 micrones, la que se muestra en la tabla 3.4.

Tabla 3. 4 Granulometría y liberación de minerales sulfurados de relaves

Muestra	Granulometría		Granulometría promedio (μm)	Liberación %
	Máxima (μm)	Mínima (μm)		
Chacay	150	3	39,7	Sin liberación
Los Leones	135	2	35,8	2,0
El Limón	75	3	17,2	10,0
Piuquenes Plantado	250	5	32,3	11,8

3.2 Pruebas de lixiviación

3.2.1 Resultados

Se realizaron las cuatro pruebas de lixiviación para cada una de las muestras de residuos mineros, y para el análisis de los resultados, las muestras se agruparon en relaves de flotación y escorias de fundición, asignándoles una clave tal como se presenta en la tabla 3.5. Los contenidos de hierro, cobre y arsénico de los lixiviados de relaves y escorias, determinados por absorción atómica, fueron proporcionados por el laboratorio del Depto. de Ing. Química de la Fac. de Cs. Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile.

Tabla 3. 5 Agrupación de muestras

Grupo	Muestra	Clave
Relaves de flotación	Candelaria	CA
	Chacay	CH
	Los Leones	LL
	El Limón	EL
	Piuquenes	PI
	Piuquenes Muro	PM
	Piuquenes Plantado	PP
Escorias de fundición	Convertidor Teniente 1	C1
	Convertidor Teniente 2	C2
	Descarte Teniente Chuquicamata	ED
	Horno de Limpieza Caletones	HL

En la determinación de cobre, presentada en escala logarítmica en la figura 3.1, se observa que el TCLP permitió extraer este metal en los 7 lixiviados de relaves, en tanto que, el SPLP en 3, el SWEP en 5 y el ASTM en 3. Cabe mencionar que todas las pruebas de lixiviación disolvieron cobre desde los tres relaves Piuquenes, pero en cantidades muy diferentes, de esta forma el metal disuelto para el relave PI se encontraba en el rango de 2000 microgramos por gramo de residuo, mientras que para las muestras de PM y PP las cantidades de cobre disuelto varían entre 20 y 60 microgramos por gramo de residuo, respectivamente.

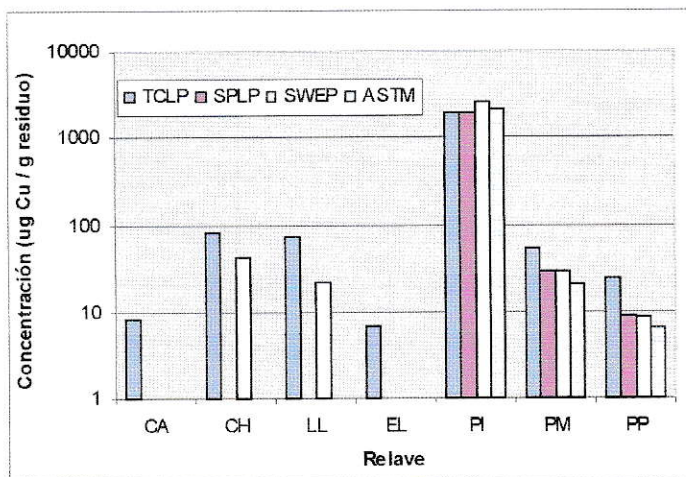


Figura 3. 1 Concentración de cobre disuelto en el lixiviado de relave.

En el caso de las escorias, presentado en la figura 3.2 en escala logarítmica, la mayor cantidad de cobre disuelto se obtuvo a través del TCLP en las 4 muestras de escorias, mientras que las demás pruebas disolvieron metal en menor cantidad, el SPLP lo hizo en 3, el SWEP en 4 y el ASTM en 1.

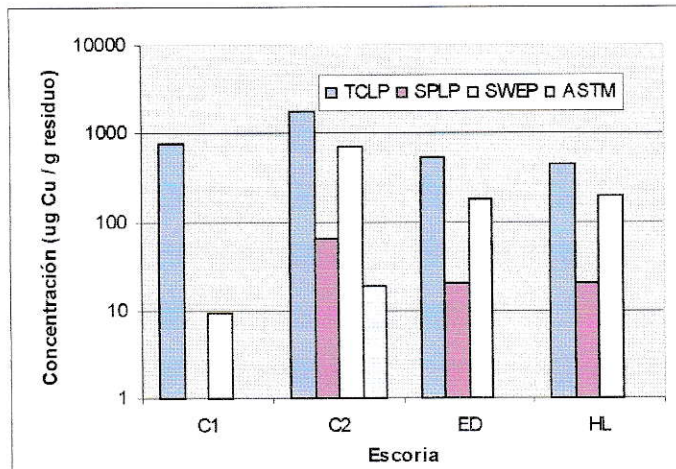


Figura 3. 2 Concentración de cobre disuelto en el lixiviado de escorias.

A partir del análisis del cobre disuelto, se puede observar claramente que el TCLP es la prueba que permite extraer la mayor cantidad de cobre de cada muestra; las otras pruebas entregan cantidades siempre inferiores, o bien, no logran extraer una cantidad significativa de metal, suficiente para su determinación analítica.

Las concentraciones de hierro disuelto en los lixiviados de relaves aparecen en la figura 3.3. En ésta se observa que mediante la aplicación del TCLP se extrajo hierro en 5 muestras de relaves, mientras que las otras pruebas entregaron concentraciones de hierro menores, y sólo en algunas muestras. Para la muestra de Piuquenes todas las pruebas entregaron cantidades detectables de hierro.

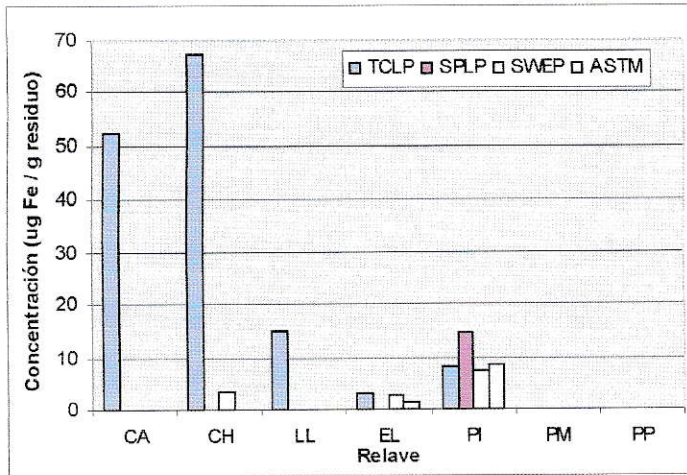


Figura 3. 3 Concentración de hierro disuelto en el lixiviado de relaves

Por último, para las escorias (figura 3.4), sólo el TCLP permitió obtener hierro disuelto, mientras que los demás tests no entregaron cantidades detectables de hierro.

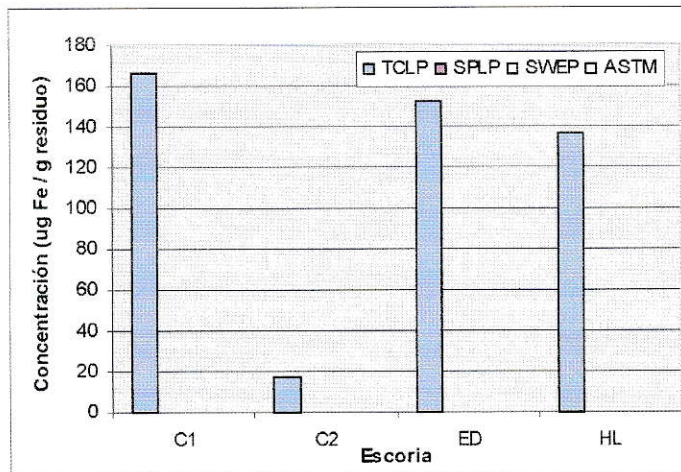


Figura 3. 4 Concentración de hierro disuelto en el lixiviado de escorias

Nuevamente el TCLP fue el test que entregó mayor cantidad de metal disuelto en todas las muestras, al igual que en el caso del cobre.

3.2.2 Fracción de metales disueltos

La figura 3.5 muestra que para el cobre, el porcentaje de disolución de metal está debajo del 10% para la mayor parte de las muestras, con excepción de las muestras del relave Piuquenes, para las cuales la disolución se encuentra entre el 65% y 86%.

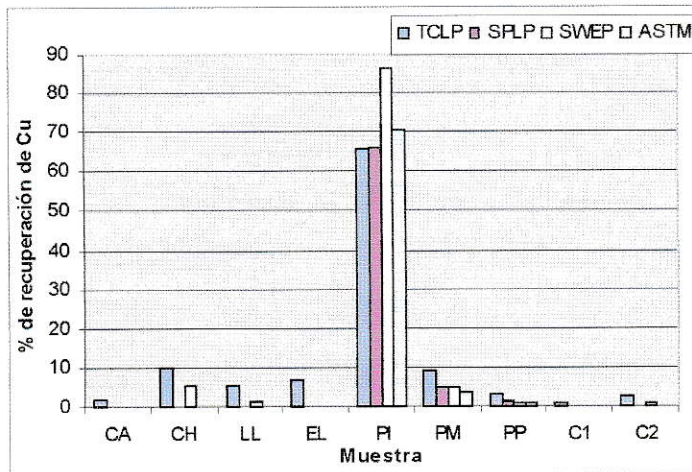


Figura 3. 5 Porcentaje de disolución de cobre para las muestras de residuos mineros

En cambio, la figura 3.6 muestra que para el hierro los porcentajes de disolución son muy bajos, y corresponden a valores inferiores al 1%.

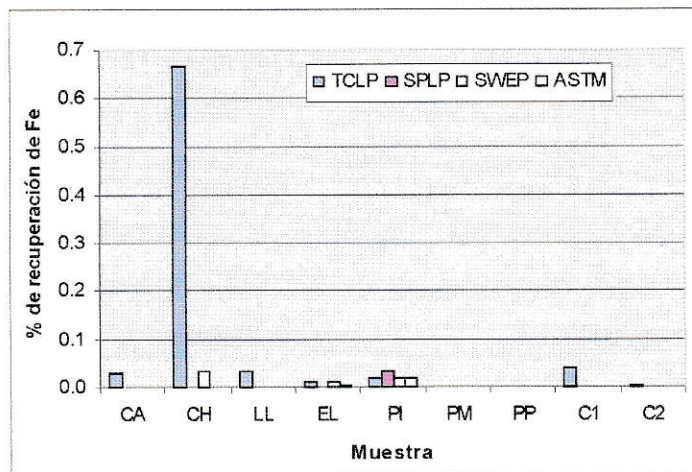


Figura 3. 6 Porcentaje de disolución de hierro para las muestras de residuos mineros

3.3 Estudio del pH de lixiviación

3.3.1 Monitoreo del pH de lixiviación

Se monitoreó el pH de lixiviación durante la realización de las pruebas de lixiviación. En el inicio de la prueba el pH de cada muestra se midió inmediatamente después de haber agregado la solución lixivante. Este pH refleja la reacción que se establece entre la solución lixivante y el residuo.

En la figura 3.7, los primeros cuatro relaves aparecen con valores de pH inicial del lixiviado en el rango de 8 a 9, mientras que las tres muestras de Piuquenes tienen pH en un rango de 3 a 4. Estos valores son muy cercanos para los distintos tests.

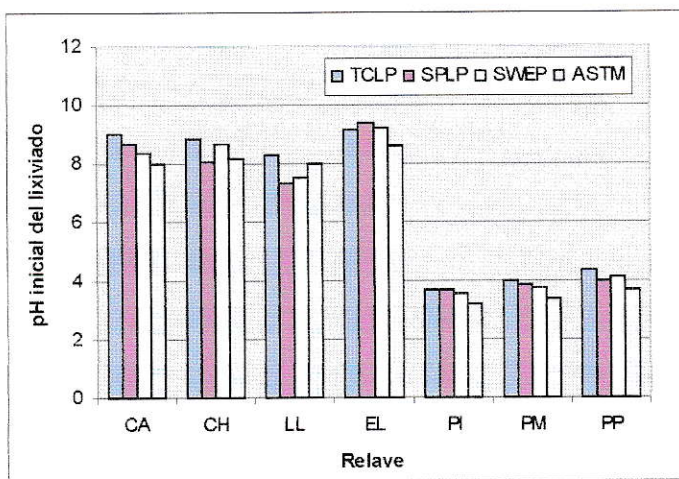


Figura 3. 7 Valores de pH inicial del lixiviado de relave

En el caso de las escorias (figura 3.8), el lixiviado de Convertidor 1 presenta un pH inicial sobre 8, mientras que los lixiviados de las demás muestras tienen un comportamiento bastante similar frente a los tests, alrededor de pH 6. Los lixiviados de TCLP, SWEP y ASTM tienen un pH inicial sobre 6, en cambio el lixiviado de SPLP tiene un pH inferior a 6.

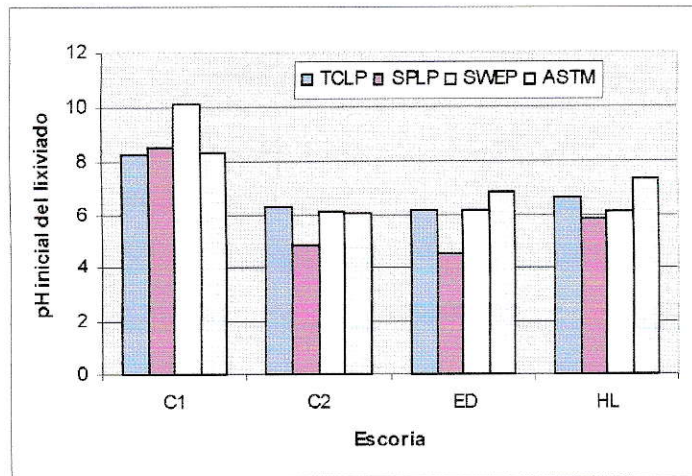


Figura 3. 8 Valores de pH inicial del lixivado de escoria

En la figura 3.9, se observa que al finalizar la extracción en relaves, en las primeras cuatro muestras, los lixiviados de TCLP y SWEP tienen un pH cercano a 5, mientras que los lixiviados de SPLP y ASTM tienen un pH final próximo a 8. Por otra parte, en las muestras de relaves Piuquenes los lixiviados de TCLP, al igual que en los muestras anteriores, tienen un pH cercano a 5, y los lixiviados de SPLP, SWEP y ASTM tienen un pH inferior a 4.

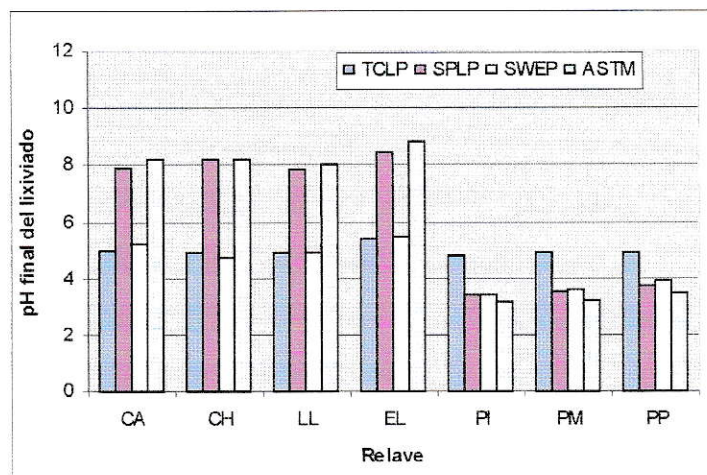


Figura 3. 9 Valores de pH final del lixivado de relave

En la figura 3.10, se presenta el pH final de los lixiviados de escorias. En el caso de los lixiviados de TCLP, todas las muestras tienen un valor de pH final cercano a 5. Los lixiviados de SPLP muestran valores de pH final entre 5,5 y 7. Por otro

lado, los lixiviados de SWEP se mantienen por debajo del pH 6, y por último, los lixiviados de ASTM tienen pH mayor a 6 llegando hasta 8.

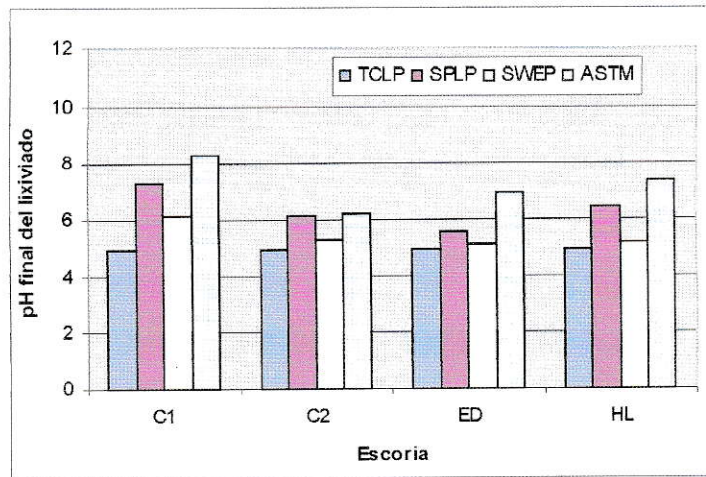


Figura 3. 10 Valores de pH final del lixiviado de escoria

3.3.2 Influencia de un pH inicial ácido de la solución lixivante sobre el pH de lixiviación

Se realizó una prueba en donde el residuo minero se colocó en contacto con una solución lixivante de TCLP, pero con un pH inicial distinto al del procedimiento original. Esto permite observar como reaccionan los residuos frente a situaciones de pH extremos. En la primera experiencia las muestras de residuos mineros se colocaron en contacto con una solución lixivante a pH 2. En la figura 3.11, se observa que todos los lixiviados de los relaves se encuentran en un rango de pH entre 2 y 4,5, a excepción del relave El Limón cuyo valor aumentó hasta pH 7. Los relaves Piuquenes se mantuvieron muy cercanos a pH 2 durante todo el tiempo del experimento.

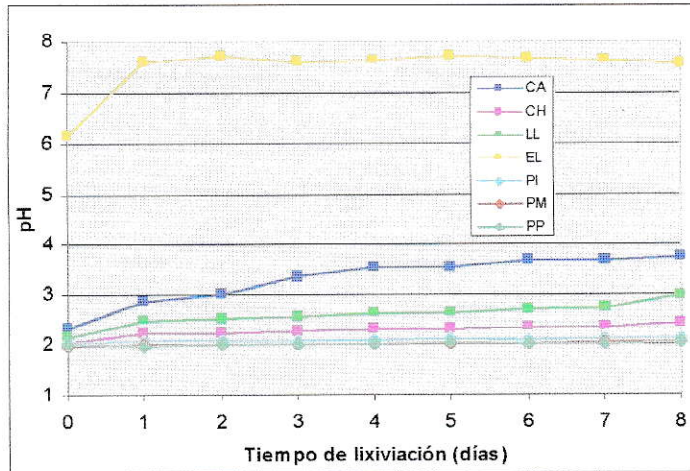


Figura 3. 11 Valores de pH del lixiviado de relave en prueba TCLP modificada a pH 2

En el caso de las escorias (figura 3.12), los valores de pH varían entre 2 y 4,5, produciéndose un aumento de pH hacia el final de la experiencia.

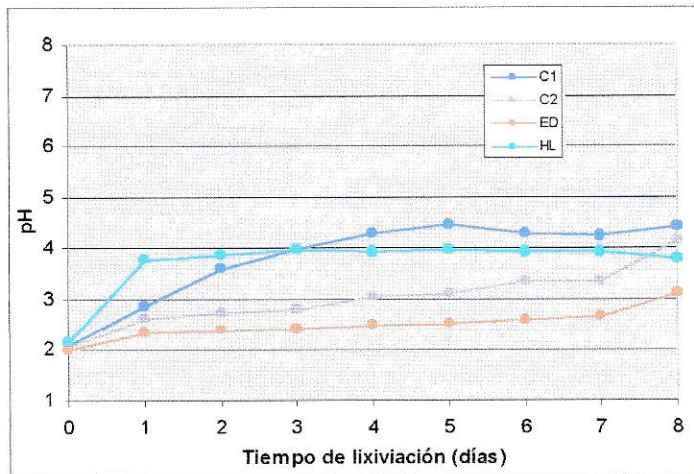


Figura 3. 12 Valores de pH del lixiviado de escoria en prueba TCLP modificada a pH 2

Se realizó una segunda prueba, utilizando algunas muestras de relaves y de escorias, con una solución lixivante ácida a pH 3. Los valores de pH de lixiviación para esta experiencia se muestran en la figura 3.13. Al igual que en la experiencia a pH 2, la mayor parte de los relaves tiene un pH de lixiviación entre 3 y 5,5, a excepción de los relaves Candelaria y El Limón, que presentaron pH 8 a lo largo de toda la experiencia. La muestra El Limón presentó un comportamiento similar al de la experiencia a pH 2, en cambio, Candelaria que en la prueba a pH

2 había mostrado un comportamiento similar al resto de los relaves, para esta experiencia no tuvo el mismo comportamiento.

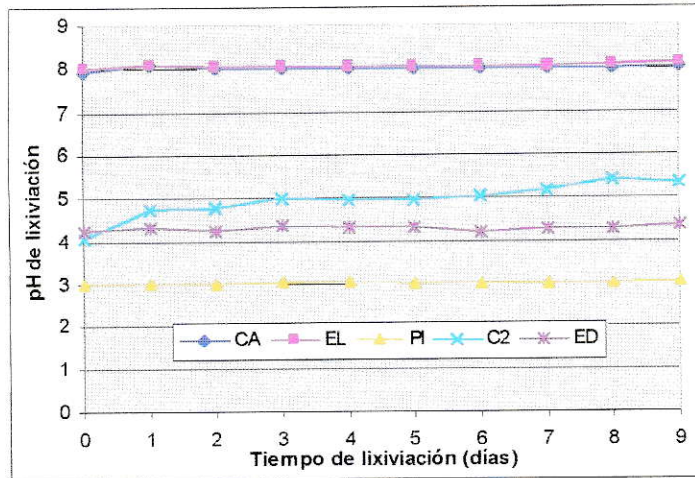


Figura 3. 13 Valores de pH del lixiviado de residuo minero en prueba TCLP modificada a pH 3

3.3.3 Influencia de un pH inicial básico de la solución lixivante sobre el pH de lixiviación

Para continuar estudiando la influencia del pH de la solución lixivante, se utilizó una solución lixivante de TCLP a pH 12. Al igual que en la actividad anterior, esto permite analizar el comportamiento de los residuos frente a situaciones de pH extremos. En el caso de los relaves (figura 3.14), no hubo grandes cambios en el pH de lixiviación, la mayoría de los relaves se mantuvo a pH 12, a excepción del relave Piuquenes que disminuyó hasta pH 9,5, y el relave Piuquenes hasta pH 11.

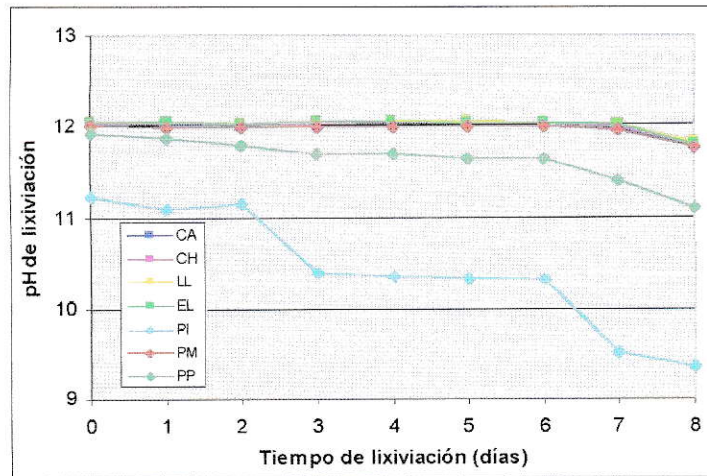


Figura 3. 14 Valores de pH del lixiviado de relave en prueba TCLP modificada a pH 12

En la figura 3.15, se observa que todas las escorias se mantuvieron a pH 12, esto es, permanecieron con el pH de la solución lixivante, sin presentar modificaciones durante los primeros 7 días, sin embargo, el día 8 hubo una leve disminución de pH.

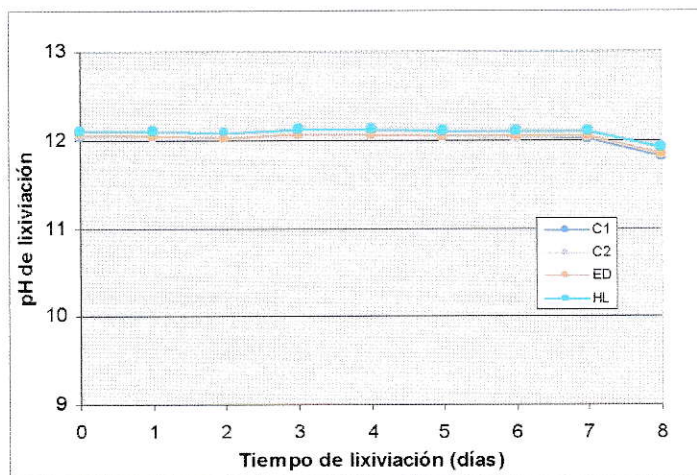


Figura 3. 15 Valores de pH del lixiviado de escoria en prueba TCLP modificada a pH 12

En otro experimento, algunas muestras de relaves y escorias, se colocaron en contacto con una solución lixivante a pH 11. Los valores de pH de lixiviación para esta experiencia se muestran en la figura 3.16. A diferencia de la experiencia anterior, esta vez, desde el principio de la lixiviación, el relave Piuquenes

disminuyó su pH hasta 4, y las demás muestras disminuyeron más progresivamente su pH hasta alcanzar un valor de 8.

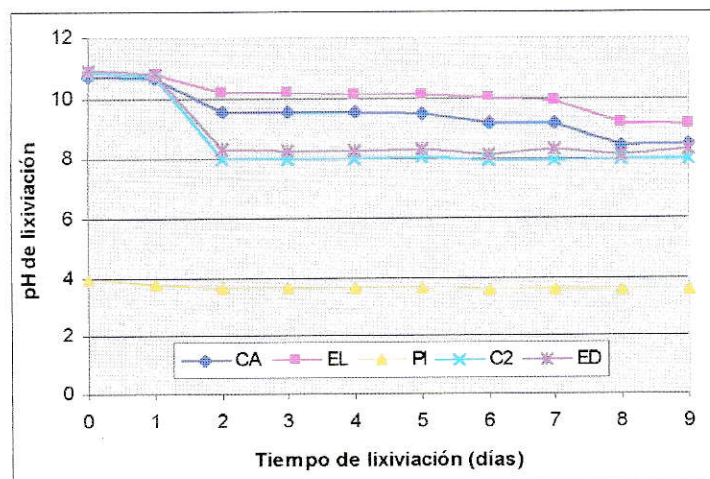


Figura 3. 16 Valores de pH del lixiviado de residuo minero en prueba TCLP modificada a pH 11

3.3.4 Influencia de la razón sólido/líquido de la solución lixivante en el pH de lixiviación

Para estudiar la influencia de la razón sólido/líquido (peso/peso) se seleccionó el relave Piuquenes, porque éste manifestó una tendencia bien definida (pH ácido) cuando fue lixiviado con distintas soluciones. Para la primera experiencia se usaron diferentes volúmenes de solución lixivante TCLP a pH 2, y el pH de lixiviación se monitoreó durante varios días. Los resultados se muestran en la figura 3.17. Aquí se observa que cuando la muestra Piuquenes se pone en contacto con diferentes volúmenes de solución lixivante ácida, el pH de lixiviación se mantiene entre pH 2 y 2,5.

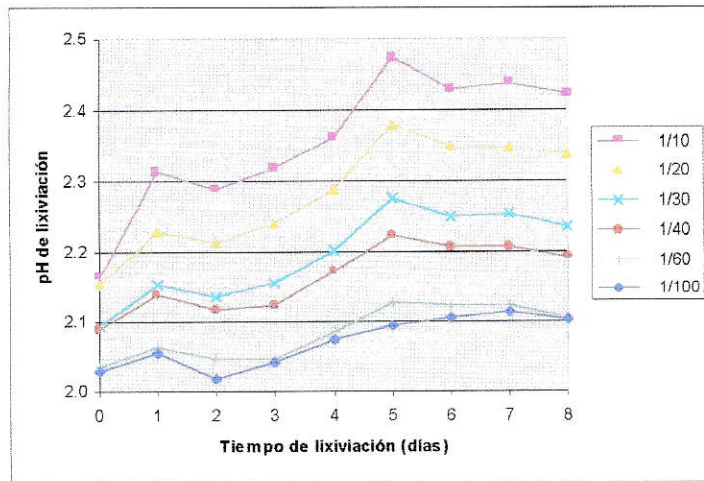


Figura 3. 17 Valores de pH de lixiviación de relave Piuquenes para razón sólido/líquido variable con solución lixivante TCLP modificada a pH 2

Para una segunda experiencia se usaron diferentes volúmenes de solución lixivante TCLP a pH 10, y el pH de lixiviación se monitoreó durante varios días. Los resultados se muestran en la figura 3.18. En la experiencia a pH 10, se observa que al colocar la muestra en contacto con diferentes cantidades de solución lixivante alcalina, el pH de lixiviación se mantiene entre pH 3 y 4,4.

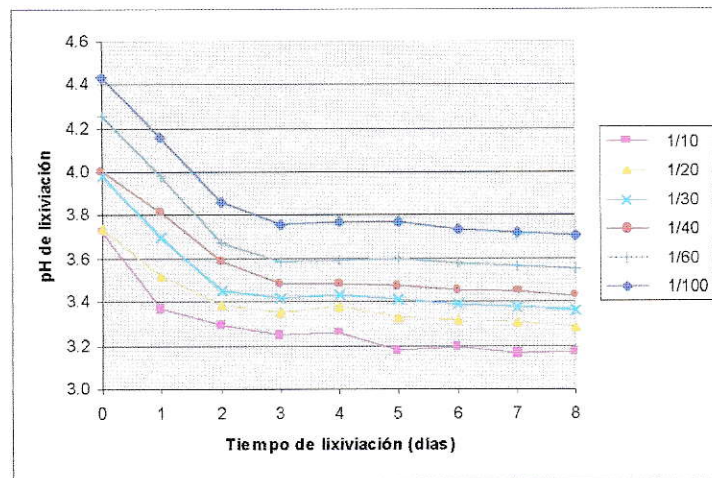


Figura 3. 18 Valores de pH de lixiviación de relave Piuquenes para razón sólido/líquido variable con solución lixivante TCLP modificada a pH 10

3.3.5 Monitoreo del pH de lixiviación en función del volumen de la solución lixivante

Se procedió a medir el pH de lixiviación durante el aumento de volumen de solución lixivante de la prueba ASTM, es decir, el pH obtenido al agregar cada alicuota de 5 ml, iniciando la prueba con 5 ml y finalizando con 500 ml. En la figura 3.19, aparecen los valores de pH de lixiviación para los relaves. Se puede observar que al inicio de la prueba las primeras tres muestras (CA, CH y LL), tienen un pH entre 8 y 9, para después disminuir hasta pH 7. Por otro lado, el relave El Limón se mantiene durante toda la experiencia cercano a pH 9. Por otra parte, los tres relaves Piuquenes presentan el mismo rango de pH, iniciando la experiencia con pH 3 y finalizando con pH 4,5.

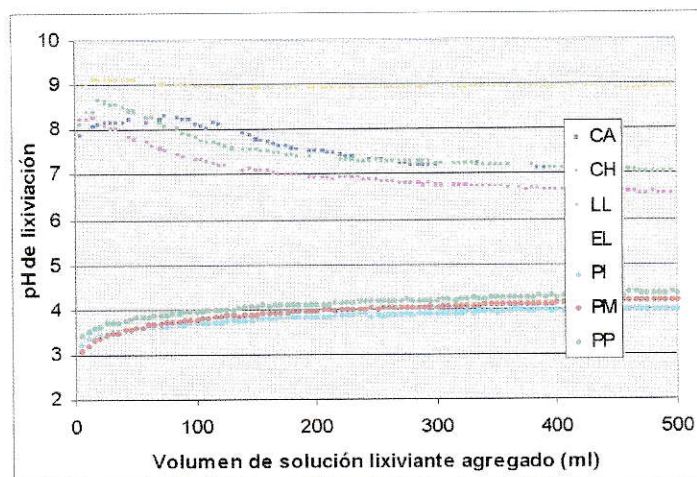


Figura 3. 19 Monitoreo del pH de lixiviación de relave en función del volumen de solución lixivante

En la figura 3.20 se representa el pH de lixiviación para las escorias. Al inicio de la prueba la muestra C1 tiene pH 11 para disminuir hasta pH 6, al igual que la muestra HL que comienza con pH 7 hasta llegar a pH 6. Por otro lado, las muestras C2 y ED tienen un comportamiento similar, al inicio de la experiencia tienen pH 6 hasta disminuir a pH 5,5. A la larga tienden hacia el pH de la solución lixivante.

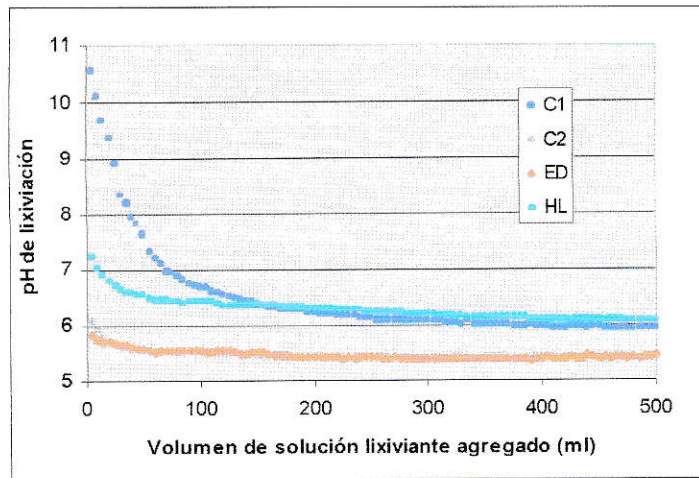


Figura 3. 20 Monitoreo del pH de lixiviación de escoria en función del volumen de solución lixivante

Se procedió a realizar una segunda experiencia, sólo para dos muestras de relaves, El Limón y Piuquenes, en donde se utilizó una solución lixivante a pH 2 y otra a pH 12. El pH de lixiviación de cada muestra se muestra en la figura 3.21, en donde se observa que cuando se utiliza una solución lixivante ácida, en las dos muestras de relaves se obtiene un pH entre 2 y 4 después de los 200 ml de solución lixivante. En el caso de la solución lixivante alcalina, las dos muestras de residuos presentan un pH 12 después de los 200 ml.

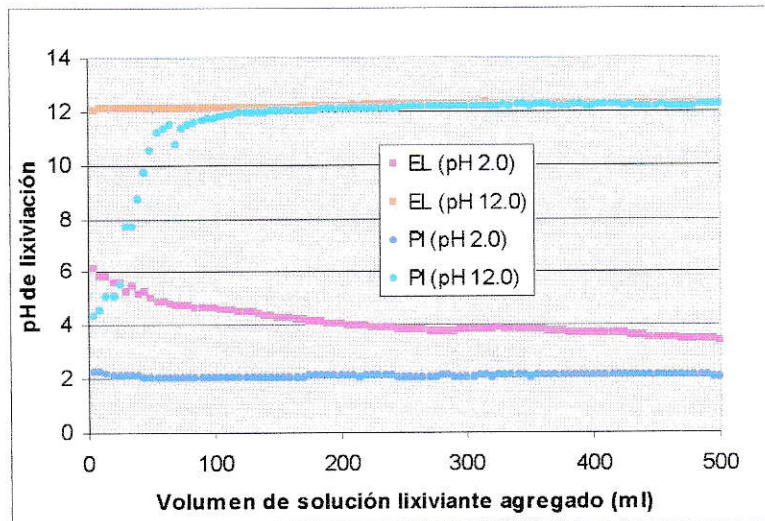


Figura 3. 21 Monitoreo del pH de lixiviación de muestras El Limón y Piuquenes en función del volumen de solución lixivante a pH 2 y pH 12

3.4 Ensayos químicos

3.4.1 pH en pasta

Se procedió a medir el pH en pasta de cada muestra, y a partir de éste, se calculó la acidez expresada en moles de protones por gramo de residuo. Los resultados se muestran en la tabla 3.6.

Tabla 3. 6 pH en pasta y acidez de las muestras de residuos mineros

Muestra	pH en pasta	Acidez (moles H ⁺ / g residuo)
Candelaria	7,9	1.15E-11
Chacay	8,5	3.11E-12
Los Leones	7,9	1.34E-11
El Limón	8,6	2.46E-12
Piuquenes	3,2	5.94E-07
Piuquenes Muro	3,7	1.92E-07
Piuquenes Plantado	3,6	2.42E-07
Convertidor 1	11,5	2.99E-15
Convertidor 2	5,7	1.82E-09
Escoria de descarte	8,0	9.35E-12
Horno de limpieza	7,8	1.64E-11

3.4.2 Potencial de neutralización

Se procedió a medir el potencial de neutralización de cada muestra, utilizando el método de titulación por retroceso con cantidades conocidas de ácido y base valorizados.

A partir del porcentaje de azufre presente en las muestras, se calculó el potencial de acidez, utilizando la siguiente ecuación (Mills, 2001).

$$PA = 31,25 \times \%S \text{ (unidades g equivalente de CaCO}_3 \text{ por kg de mineral)}$$

Los resultados se muestran en la tabla 3.7

Tabla 3. 7 Potencial de neutralización neto de las muestras de residuos mineros

Muestra	Potencial de neutralización (equivalente CaCO₃) PN	Potencial de acidez (equivalente CaCO₃) PA	Potencial de neutralización neto (equivalente CaCO₃) PNN
Candelaria	31	57	-26
Chacay	10	2	8
Los Leones	16	17	-1
El Limón	152	31	121
Piuquenes	2	49	-47
Piuquenes Muro	10	4	6
Piuquenes Plantado	6	19	-13
Convertidor 1	23	84	-61
Convertidor 2	13	41	-28
Escoria de descarte	21	Sin información	Sin información
Horno de limpieza	43	Sin información	Sin información

Capítulo 4. Discusiones

4.1 Agente de disolución

Las pruebas de lixiviación utilizan diferentes agentes de disolución, o bien, distintas soluciones lixiviantes, que se encuentran a pH menor a 5 y que simulan el ataque de diferentes ácidos en los residuos mineros, que representa alguna condición ambiental probable. Entre los ácidos utilizados aparecen el ácido nítrico, el ácido sulfúrico y los ácidos orgánicos.

- El ácido nítrico (SPLP) proviene naturalmente de los fenómenos de nitrificación y de los ácidos orgánicos del suelo, es el producto de la descomposición de vegetales por las bacterias; y a pesar de ser inestable, presenta un tiempo de vida media suficiente para atacar a los carbonatos. El ácido nítrico se ha relacionado a emanaciones industriales, y es una fuente de acidez en el agua de lluvia.
- El ácido sulfúrico (SPLP) es el producto de la oxidación de los sulfuros y otros compuestos reducidos de azufre, atacando sobretodo a los carbonatos. Al igual que el ácido nítrico, el ácido sulfúrico se ha relacionado con procesos industriales, siendo generado después de una serie de reacciones oxidativas del dióxido de azufre.
- El ácido acético (TCLP y SWEP) es producido por organismos, por microorganismos, y también por la descomposición de la materia orgánica existente en el suelo; al igual que otros ácidos orgánicos como butírico, fórmico, propiónico, oxálico, fumárico, cítrico, tánico, láctico, valeriano y proxiánico. Algunos ácidos orgánicos también son responsables de la acidez registrada en algunos cuerpos de agua.

En la mayoría de los experimentos que se realizaron, los lixiviados de TCLP presentaron la mayor cantidad de metal disuelto, a partir de los residuos mineros. Esto se debe a que la solución lixiviante del TCLP es ácido acético amortiguado con hidróxido de sodio, el cual además de disolver los metales, puede formar complejos, lo que aumenta su solubilidad y desplaza los equilibrios. De esta forma, de los cuatro tests estudiados el ácido acético resulta ser el agente de disolución más eficiente, entregando disoluciones mayores a las entregadas por la mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico del SPLP. También se debe mencionar que el ácido acético puede ser más agresivo que las soluciones que se encuentran en los lugares de disposición de los residuos mineros y que logra disolver mayor concentración de metal presente en los residuos. Los análisis realizados sugieren que el uso del TCLP conduce a clasificar como peligroso algunos residuos mineros, los cuales serían considerados no-peligrosos usando una prueba alternativa tal como el SPLP. Asimismo, las demás pruebas de lixiviación, como el SWEP y ASTM, no entregaron datos suficientes para demostrar que pueden identificar a un residuo minero como peligroso.

4.2 Solubilidad de cobre y hierro en los lixiviados

La presencia de cobre en el lixiviado dependerá de la concentración inicial del metal en la muestra de residuo y de la reactividad del compuesto en que se encuentra, ya que el producto de solubilidad de la sal que forma es muy alto y, por lo tanto, la forma predominante en que se encuentra el cobre es en forma iónica. El análisis semicuantitativo de especies minerales de relaves muestra la presencia de calcopirita, la que puede contribuir a la presencia de cobre en el lixiviado, dependiendo de la rapidez en que se oxide.

Según las curvas de solubilidad de los hidróxidos metálicos (figura 4.1), a pH 4 el ion férrico se encuentra como hidróxido insoluble y el ion ferroso como soluble, mientras que a pH 9 tanto el ion férrico como el ion ferroso se encuentran como hidróxidos insolubles.

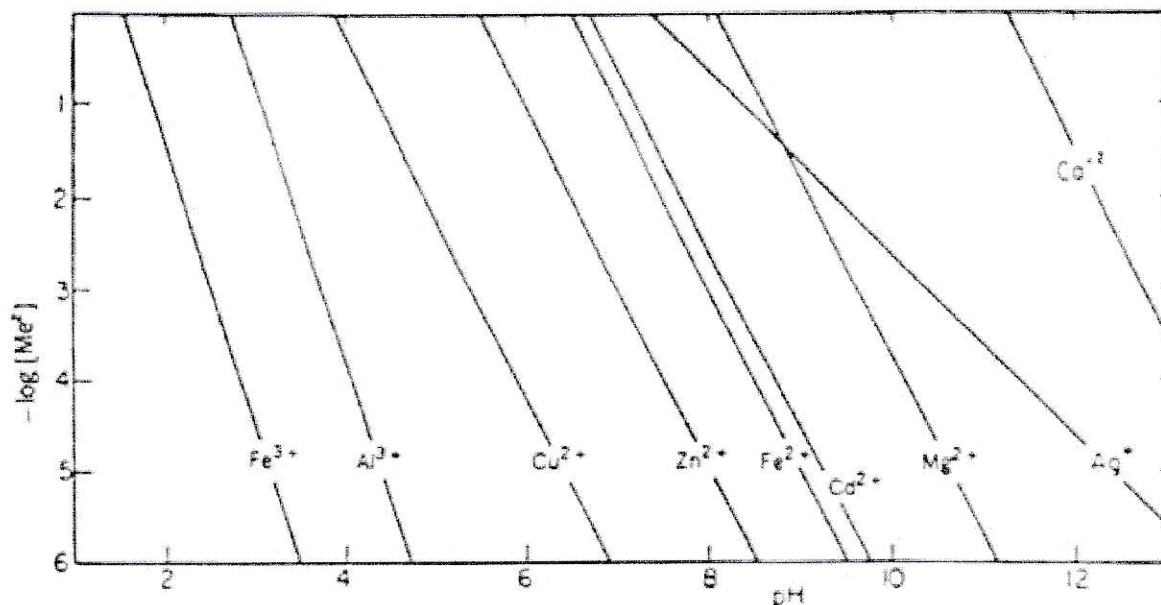


Figura 4. 1 Curvas de solubilidad de los hidróxidos metálicos (De "Aquatic Chemistry", por W. Stumm y J.J. Morgan)

En la ecuación 1 aparece la reacción de disolución del hidróxido de hierro (II).



Utilizando el Kps de este hidróxido se obtiene una relación entre la cantidad de hierro (II) disuelto y el pH.

$$K_{ps} = [Fe^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 4,87 \times 10^{-17}$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[OH^-]^2} = \frac{K_{ps}}{K_w^2} [H^+]^2$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{4,87 \times 10^{-17}}{1 \times 10^{-28}} [H^+]^2$$

$$[Fe^{2+}] = 4,87 \times 10^{11} [H^+]^2$$

$$\log [Fe^{2+}] = 11,7 - 2pH \quad (\text{Ecuación 2})$$

La ecuación 2 se usó para el cálculo de las concentraciones de cobre a tres pH diferentes. A pH 9 la cantidad de hierro (II) disuelto es de $5,01 \times 10^{-7}$ M y a pH 4,93 se disuelve 69,2 M. De esta forma, los rangos de pH de los lixiviados de los relaves Piuquenes (PI, PM y PP), que se encuentran entre 3,7 y 4,9; permitirían la disolución del ión ferroso. Por otro lado, sólo en el lixiviado de la muestra PI se disolvió hierro a través de los 4 tests de lixiviación, mientras que en las muestras PM y PP no fue posible la disolución de hierro con ningún test. Esto indicaría que en la muestra PI, una parte del hierro total se encuentra formando especies en el estado de oxidación (II), y probablemente, el resto del hierro se encuentra en estado de oxidación (III). Asimismo, se puede suponer que en las muestras PM y PP el hierro se encuentra presente sólo como ion férrico y, por esto, no es posible su disolución a pH entre 4 y 5.

Por último, como se mencionó antes, el pH tiene influencia sobre el estado en que se encuentra el hierro, ya sea como ion ferroso o como ion férrico. Cuando se encuentra en estado férrico, este actúa sobre la oxidación de otros minerales, tales como la calcopirita y pirita. Según estudios realizados por Lorenzo (1997), a pH mayores a 4 la solubilidad del hidróxido férrico es nula, de tal manera que el hierro disuelto de los lixiviados se encuentra en forma de ion ferroso; por lo tanto, se asume que las reacciones secundarias de oxidación de otros minerales, no se llevan a cabo por la acción del ion férrico, sino que por la presencia de oxígeno.

4.3 Fracción de metales disueltos

La disolución de metales a partir de los residuos mineros es muy baja. La cantidad de cobre disuelto desde las muestras es inferior al 10% del cobre total contenido. Sólo para la muestra Piuquenes (PI) la fracción de metal disuelto alcanza valores mayores a 65%, lo que sugiere que en este relave, el cobre está presente no como sulfuro sino como sulfato, el cual se disuelve completamente en agua. La presencia de sulfato en este relave se debe a la antigüedad del

tranque donde fue depositado, ya que gran parte del sulfuro fue oxidado a sulfato. La baja disolución de cobre en el resto de los relaves, se debe a la presencia de cobre en sulfuros minerales como covelina, calcosina y calcopirita, los que suelen tener un producto de solubilidad muy bajo, que requieren ser oxidados para disolverse. La disolución de hierro desde los relaves mineros es casi nula, con valores por debajo del 1% del hierro total.

La escasa disolución de cobre y hierro de las escorias, se debe a que estos residuos están compuestos principalmente por óxidos contenidos generalmente, en matrices vítreas muy estables, lo que representa un medio de disposición ambientalmente seguro debido a la baja solubilidad acuosa que presentan (ver tabla 4.1).

Tabla 4. 1 Solubilidad de los óxidos de cobre y hierro

Fórmula	Nombre	Solubilidad (g / 100 ml)	
		Agua fría	Agua caliente
Cu ₂ O	Óxido de cobre (I), (Cuprita)	Insoluble	Insoluble
CuO	Óxido de cobre (II), (Tenorita)	Insoluble	Insoluble
CuO ₂ ·H ₂ O	Peróxido de cobre	Insoluble	Insoluble
Cu ₄ O	Subóxido de cobre	Insoluble	Insoluble
Fe ₃ O ₄	Óxido de hierro (Magnetita)	Insoluble	Insoluble
FeO	Óxido de hierro (II), (Wuestita)	Insoluble	Insoluble
Fe ₂ O ₃	Óxido de hierro (III) (Hematita)	Insoluble	Insoluble
Fe ₂ O ₃ ·xH ₂ O	Óxido de hierro hidratado	Insoluble	Insoluble

Se debe mencionar también que no fue posible obtener cantidades detectables de arsénico disuelto desde las muestras de residuos, lo que hace suponer que las muestras no contienen arsénico, o bien, en cantidades muy bajas o que está presente en compuestos poco solubles.

4.4 Influencia del pH de la solución lixiviante sobre la lixiviación de metales

Los valores de pH de los lixiviados de los relaves de flotación variaron entre 3 y 9 durante la realización de los tests, destacándose dos grupos, las muestras de relaves CH, CA, LL y EL; y las muestra de relaves de Piuquenes (PI, PM y PP). Las

muestras del primer grupo presentaron un pH final entre 5 y 9 (en la figura 4.2 estos residuos aparecen representados en color celeste). Considerando que estas muestras fueron lixiviadas con soluciones a pH inicial cercano a 5, los valores finales observados indican que estos relaves presentan alguna capacidad de neutralización.

Por otro lado, los relaves Piuquenes (PI, PM y PP), durante el período de lixiviación presentaron un pH final entre 3 y 5, inferior o igual al valor inicial de pH 5, mostrados en color naranja en la figura 4.2. El bajo pH de los lixiviados de los relaves Piuquenes indica que estos relaves no solamente tienen una capacidad de neutralización muy baja, sino que pueden ser generadores de ácido. Por otro lado, la molienda que los relaves de flotación experimentaron en el lugar donde fueron procesados, es muy probable que haya expuesto a algunos sulfatos y/o sulfuros de metal que podrían oxidarse, y así producir acidez. En el caso de Piuquenes, que es un relave antiguo que fue expuesto durante un largo tiempo a la meteorización se produjo una lenta oxidación, suficiente para transformar los sulfuros en productos solubles. Según el análisis de granulometría, el relave Piuquenes presenta el mayor porcentaje de liberación de minerales sulfurados (ver tabla 3.4), lo que indica una potencial generación de acidez.

Para las escorias, los valores de pH de los lixiviados estuvieron entre 5 y 10 durante el período de lixiviación, las que aparecen en color verde en la figura 4.2. En el caso de la prueba TCLP, las escorias comenzaron con valores de pH superiores a 6 para disminuir hasta valores menores a 5 al final de la lixiviación. Lo mismo ocurre con el test SWEP que se inicia con valores de pH mayores a 6 para disminuir hasta valores inferiores a 6. Una posible explicación para esto, es que en el inicio de la lixiviación, se produce una pequeña disolución de hierro que luego, por las condiciones de pH, se oxida y precipita como hidróxido; la precipitación de hidróxido de hierro libera protones lo que explicaría la disminución del pH de lixiviación. Esto también puede deberse a la baja capacidad de neutralización de las escorias. Comparativamente, los lixiviados de las escorias C1 y HL presentaron mayores valores de pH que los de las escorias

C2 y ED, lo que está relacionado con el tamaño de partícula de cada una de éstas. Las escorias C1 y HL se encontraban pulverizadas, mientras que C2 y ED fueron molidas hasta un tamaño de partícula menor a 3,35 mm. Los residuos con un tamaño de partícula menor tienen una superficie de contacto mayor, que permite la liberación e interacción de los constituyentes neutralizadores de ácido, haciendo aumentar el pH del lixiviado.

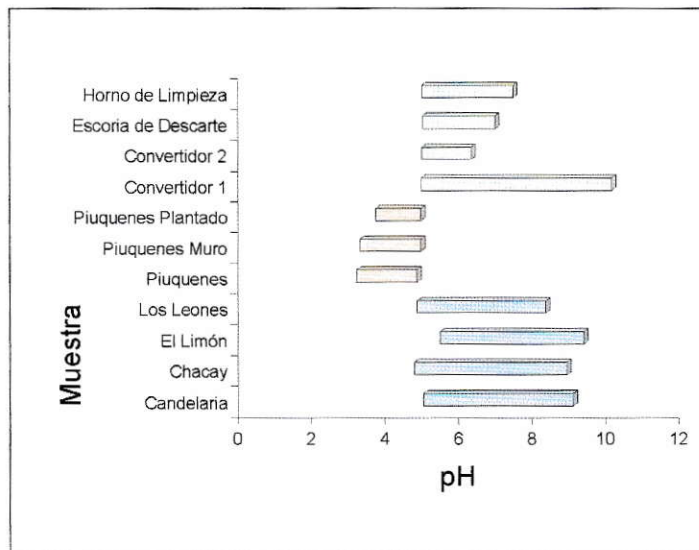


Figura 4. 2 Rango de pH de lixiviación de los residuos mineros.

En la figura 4.2, se puede apreciar claramente que los residuos mineros estudiados tienen un pH de lixiviación característico, que se genera por la mezcla de la muestra sólida con la solución lixivianante y no es totalmente dependiente del pH de esta última, para todo tipo de residuos.

4.4.1 Utilización de una solución lixivianante a pH ácido

En la prueba de lixiviación TCLP modificada a pH 2, el pH de los lixiviados de los relaves inicialmente establecidos a 2, cambiaron después de un período de lixiviación de 8 días a valores finales entre 2 y 3, con excepción de dos muestras; El Limón que desde el inicio de la experiencia registró un pH de 6 y finalizó con pH 7,5, y Candelaria que inició la prueba con pH 2 para finalizar con pH cercano a 4. El bajo valor de pH final de los relaves Chacay y Los Leones indica que la capacidad de neutralización de éstos fue agotada por la cantidad de ácido

agregado, mientras que los valores elevados de potencial de neutralización de las muestras El Limón (152 equivalente CaCO_3) y Candelaria (31 equivalente CaCO_3) se traducen en un aumento de pH en comparación con las muestras anteriores (CH y LL). El bajo valor de pH final de los relaves Piuquenes (PI, PM y PP) indica una escasa o casi nula capacidad de neutralización.

Por otro lado, esta misma prueba se realizó para las muestras de escorias, en donde los valores de pH para los lixiviados se iniciaron en 2, y después de la lixiviación de 8 días finalizaron en valores de pH entre 2,5 y 4,5. Al igual que en la experiencia con los relaves, esto indica una baja capacidad de neutralización.

En la figura 4.3 se puede apreciar que existe una relación entre el pH final del lixiviado y el potencial de neutralización. En una lixiviación donde se utiliza una solución ácida, mientras mayor sea la capacidad de neutralización de un residuo, el pH final del lixiviado estará por sobre el pH de la solución lixivante.

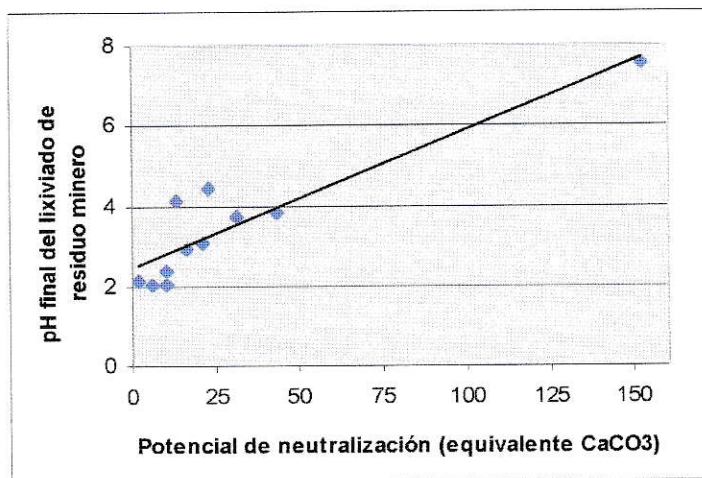


Figura 4.3 Valores de pH final del lixiviado en función del potencial de neutralización

En una segunda prueba de lixiviación de TCLP modificada, pero esta vez a pH inicial 3, se estudió el comportamiento del pH de los lixiviados de algunas muestras. En esta oportunidad, con una solución lixivante a un pH menos ácido que con la experiencia anterior, los relaves El Limón y Candelaria se mantuvieron a pH 8 durante todo el período de lixiviación (9 días), es decir, la capacidad de

neutralización permitió neutralizar gran parte de la acidez presente en la solución lixiviante y, por lo tanto, el lixiviado registró un pH alcalino.

Por otro lado, el relave Piuquenes se mantuvo durante toda la lixiviación a pH 3, que señala su casi nula capacidad de neutralización. Por último, las escorias Convertidor 2 y de Descarte, presentaron un comportamiento similar al de la experiencia anterior, sus valores de pH estuvieron entre 4 y 5,5; esto demuestra la estabilidad de las escorias frente al ataque de soluciones más ácidas que las que se encuentran en los sitios mineros.

4.4.2 Utilización de una solución lixiviante a pH básico

En la prueba de lixiviación TCLP modificada a pH 12, los valores de pH de los lixiviados de los relaves se iniciaron en 12, y después de un período de lixiviación de 8 días finalizaron en valores entre 11,8 y 12, con excepción de dos muestras; Piuquenes (PI) que inició la experiencia con pH 11 y finalizó con pH 9,5, y Piuquenes Plantado (PP) que inició la prueba con pH 12 para finalizar con pH 11. Estos relaves se alejan de la tendencia que siguen la mayoría de los relaves frente a la solución lixiviante básica debido a la generación de acidez durante el largo período de meteorización que sufrieron en su lugar de disposición, en donde los sulfuros se transformaron en sulfatos, los que se disuelven rápidamente en agua para generar soluciones ácidas. Se puede suponer que la cantidad de sulfatos presentes en el relave Piuquenes Muro (PM) es menor que en los otros dos (PI y PP), ya que no siguió la misma tendencia.

Por otra parte, esta prueba también se realizó para las muestras de escorias, en donde los valores de pH para los lixiviados se iniciaron en 12, y después de la lixiviación de 8 días, finalizaron en valores de pH cercano a 12, sin mostrar ningún cambio de pH durante la experiencia. Como se mencionó anteriormente, las escorias se muestran estables frente a soluciones de pH extremos, en este caso, frente al ataque de una solución alcalina.

En una segunda prueba de lixiviación de TCLP modificada, utilizando un pH inicial de 11, se estudió el comportamiento del pH de los lixiviados de algunas muestras. Para esta experiencia, con una solución lixivante a un pH menos básico que con la anterior, el relave Piuquenes se mantuvo a pH cercano a 4 durante todo el período de lixiviación (9 días), lo que indica la generación de ácido, coincidiendo con el experimento anterior. Por el contrario, las demás muestras estudiadas iniciaron la lixiviación a pH 11 para finalizar entre pH 8 y 9; de éstas las escorias disminuyeron más rápidamente su pH.

4.5 Influencia de la razón sólido/líquido de solución lixivante en el pH de lixiviación

Los valores de pH final de los lixiviados del relave Piuquenes, para distintos volúmenes de solución lixivante ácida (pH 2), se encontraban entre 2 y 2,5. Para una razón sólido/líquido (peso/peso) de 1/100, se registró el pH más bajo de todas las experiencias, en cambio, para una proporción de 1/10 el valor de pH fue el mayor del grupo. Esto se explica al saber que el pH de lixiviación depende del balance entre la cantidad de ácido que se agrega inicialmente, la cual a su vez depende del pH inicial y del volumen de líquido, y la cantidad de ácido consumido o generado por la muestra líquida, que depende directamente de la cantidad de sólido y de sus características. Por lo tanto, al agregar una mayor cantidad de solución lixivante ácida en una muestra que genera ácido, como Piuquenes, el pH final de lixiviación será más ácido que al utilizar un cantidad menor de solución lixivante ácida en la misma cantidad de muestra de sólido.

Para distintos volúmenes de solución lixivante básica, los valores de pH de los lixiviados del relave Piuquenes se mantuvieron entre 3 y 4,5. Para una relación sólido/líquido (peso/peso) de 1/100, se obtuvo el pH más alto del grupo, mientras que para una razón 1/10 el valor de pH fue el menor del grupo. Al igual que en la experiencia anterior, esto se debe al balance entre la cantidad de base agregada en el inicio y la cantidad de ácido generado por la muestra. De esta

forma, cuando se utiliza una mayor cantidad de solución lixivante alcalina se produce una mayor neutralización de los moles de ácido generados por la muestra, obteniéndose un pH más básico. Por el contrario, al ocupar una menor cantidad de solución lixivante alcalina, con la misma cantidad de muestra sólida, la neutralización es menor.

4.5.1 Monitoreo del pH de lixiviación de los relaves en función del volumen de solución lixivante

El aumento progresivo de la cantidad de solución lixivante para una muestra de relave hace variar el pH final de los lixiviados, desde valores muy similares a los del pH en pasta correspondiente (ver tabla 3.6), hasta valores cercanos al de la solución lixivante, en este caso, al pH del agua destilada (pH 5). De esta forma, al completar 100 ml de solución lixivante, los valores de pH de los lixiviados de los relaves CA, CH, LL y EL se encuentran entre 7,3 y 8,9. Luego, después de completar 300 ml, los valores de pH de los relaves CA, CH y LL se encuentran entre 6,7 y 7,2 y, por último, al finalizar la experiencia con 500 ml, los valores de pH están entre 6,5 y 7. La disminución del pH de estos tres relaves es un indicio de la influencia del volumen de solución lixivante en el pH de los lixiviados generados por estos residuos, puesto que, aunque el pH en pasta de estas muestras se encuentra en un rango básico, pasa a un rango de pH cercano al neutro debido a la influencia del pH débilmente ácido del agua destilada. Lo anterior indica que el efecto sobre el pH de lixiviación se produce con una cantidad determinada de solución lixivante (o hasta una cantidad determinada); después de la cual ya se han producido todos los cambios y el comportamiento del relave no cambia, tendiendo al equilibrio, que corresponde a las características de la solución lixivante (por eso tiende al pH del agua destilada).

Un análisis similar se puede realizar para los relaves Piuquenes, cuando en la experiencia se completan 100 ml de solución lixivante, los valores de pH de los lixiviados varían entre 3,7 y 3,9, y al completar 500 ml de solución lixivante los valores de pH están entre 4 y 4,4. El leve aumento de pH de estos tres residuos,

también es un indicio de la influencia del volumen de solución lixivante, ya que el pH en pasta de estos relaves es ácido, pero por la presencia de la solución lixivante con un pH más alto, hace que estas muestras aumenten levemente su pH.

Por el contrario, el relave El Limón no tuvo variaciones en el pH del lixiviado, ya que se mantuvo durante toda la experiencia en pH 9, debido a su capacidad de neutralización, que prácticamente se comporta como un buffer y es por esto que el pH no se ve afectado por el volumen de la solución lixivante.

4.5.2 Monitoreo del pH de lixiviación de las escorias en función del volumen de solución lixivante

Las escorias frente al aumento progresivo de solución lixivante no presentan un comportamiento característico. De las 4 escorias estudiadas, las muestras C1 y HL, presentaron un pH inicial de 11,5 y 7,5 respectivamente, valores similares al pH en pasta de cada muestra, para luego disminuir hasta pH 6 al final de la experiencia. Estas dos muestras tienen granulometría fina, lo que permite un mayor contacto entre la superficie del residuo y la solución lixivante, generando una mayor disolución de los constituyentes, y por lo tanto, una disminución en el pH del lixiviado de la escoria. Además, estas dos muestras tienen el potencial de neutralización más alto (relativo a todas las muestras de escorias).

Las otras dos muestras, C2 y ED, al comienzo del experimento presentaron pH 6 para finalizar en pH 5,5, un valor muy similar al del pH del agua destilada; ambas muestras siguieron el mismo comportamiento durante la experiencia. Estas dos escorias presentan una granulometría más gruesa que las dos muestras anteriores, por lo que tienen una interacción menor entre la solución lixivante y el residuo, es por esto, que el pH durante toda la experiencia es muy cercano al pH del agua destilada, ya que existe una disolución muy baja de los constituyentes presentes en el residuo.

4.5.3 Monitoreo del pH de lixiviación de las muestras El Limón y Piuquenes en función del volumen de solución lixivante

Para realizar el análisis final de la influencia del pH de la solución lixivante sobre la lixiviación de los residuos, se utilizaron las muestras de relaves EL y PI, que tuvieron un comportamiento particular durante las experiencias anteriores, lo que se debe a su origen, ya que una muestra (EL) proviene del proceso del oro y la otra (PI) es de un relave antiguo de cobre que ha sufrido muchas transformaciones. Estos residuos son pocos sensibles a la razón sólido/líquido (dependiendo del pH de solución lixivante que se ocupe), puesto que durante el monitoreo del pH de lixiviación lo mantienen con una mínima variación, es decir, no se ven afectados por el volumen de solución lixivante.

El relave El Limón se caracteriza por tener un pH básico, su pH en pasta es igual a 8,6. Ahora bien, al comparar los valores de pH de los lixiviados de esta muestra (figura 4.4), cuando se utilizaron soluciones lixiviantes de diferentes pH, se pueden observar comportamientos diferentes, pero que siguen siendo característicos de un relave alcalino. En el primer ensayo, con una solución lixivante ácida a pH 2, el relave presentó al comienzo un pH 6,1, hasta alcanzar un pH 3,4 al final de la experiencia con 500 ml de solución lixivante agregada. El comportamiento del pH está asociado a la presencia de la solución lixivante ácida, ya que al aumentar el volumen de ésta, el pH del lixiviado se fue haciendo más ácido porque tiende a un nuevo equilibrio dominado cada vez más por la solución lixivante. En el segundo ensayo, con una solución lixivante a pH 5,5, los valores de pH del lixiviado se mantuvieron próximos a 8,9 durante el experimento. Este valor es muy similar al del pH en pasta, y en este ensayo el valor del pH se desplaza desde 8,7 a 8,9 por disolución de los constituyentes presentes en el relave. En el tercer ensayo, con una solución lixivante básica a pH 12, los valores de pH del lixiviado se mantuvieron en 12 durante la experiencia. Esto es un indicio de la alcalinidad de la muestra, ya que frente a un medio básico, el pH no experimenta mayores variaciones y cualquier constituyente del relave que se disuelva no hará más básico el pH del lixiviado.

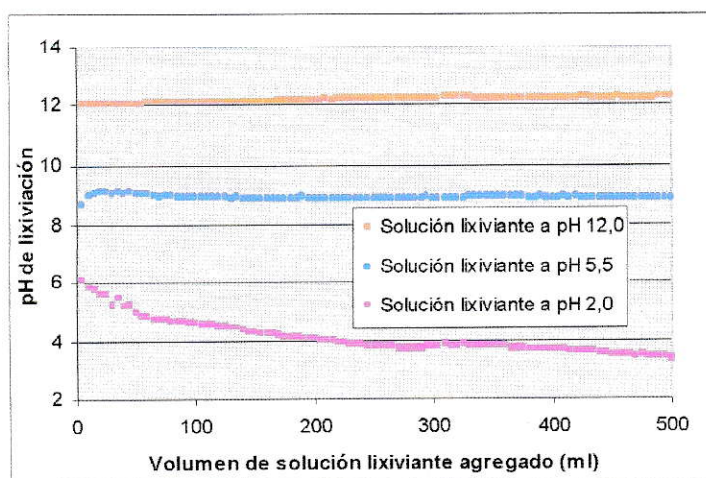


Figura 4. 4 Monitoreo del pH de lixiviación de relave El Limón en función del volumen de solución lixivante a diferentes pH

El relave Piuquenes tiene un pH en pasta ácido, con un valor de 3,2. A pesar de que reacciona de forma bastante variada frente a soluciones lixiviantes de distintos pH (figura 4.5), sigue teniendo características de relave ácido. En el primer ensayo, con una solución lixivante ácida a pH 2, los valores de pH del lixiviado se mantuvieron en 2 durante la experiencia, lo que indica la presencia de acidez en esta muestra, ya que el pH no experimenta mayores cambios frente a una solución lixivante de un pH menos ácido que el del pH en pasta. En el segundo ensayo, con una solución lixivante a pH 5,5, los valores de pH del lixiviado se mantuvieron cercanos a 4 durante la experiencia. Este valor es muy cercano al del pH en pasta, y se puede observar que el leve desplazamiento del pH del lixiviado desde 3,2 al inicio hasta 4 al final, se debe a la influencia del volumen de solución lixivante. Por último, en el tercer ensayo, con una solución lixivante básica a pH 12, el relave presentó inicialmente pH 4,3, el cual subió a pH cercano a 12 después de agregar 150 ml, para mantenerse en este valor por el resto de la experiencia. En este ensayo, el comportamiento del pH está asociado a la presencia de la solución lixivante básica, ya que ésta neutralizó cualquier acidez generada por la muestra.

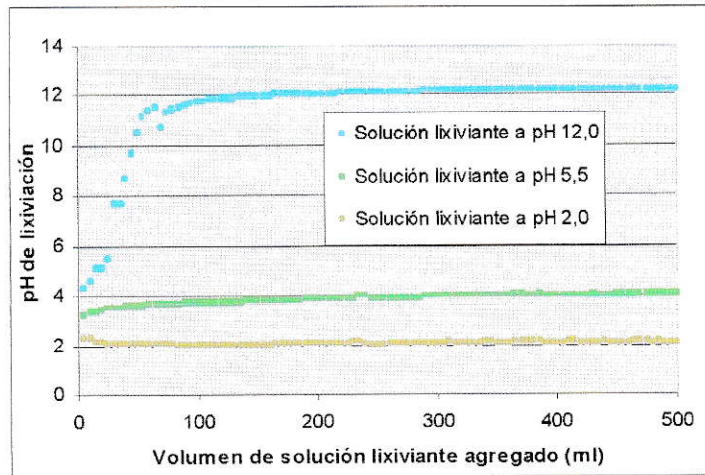
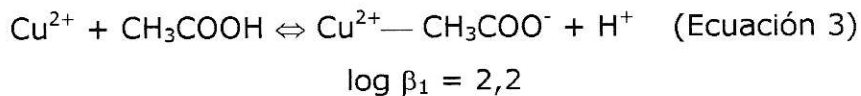


Figura 4. 5 Monitoreo del pH de lixiviación de relave Piuquenes en función del volumen de solución lixivante a diferentes pH

4.6 Lixiviación y potencial de neutralización

Al comparar las concentraciones de metal de los lixiviados de los diferentes tests estudiados, es evidente que hubo una disolución significativamente alta de cobre y hierro en la solución del test TCLP. Es más, para las escorias, el TCLP fue el único test que disolvió hierro. Esto se explica por la alta afinidad de los iones metálicos con el ion acetato y por la influencia del pH de la solución lixivante en la solubilidad de metales. Por ejemplo, la constante de formación del complejo acetato de cobre (ecuación 3) tiene un valor de 158.



En el test TCLP el pH está dado por el ácido acético amortiguado con hidróxido de sodio a pH 4,93. Puesto que los residuos mineros tienen alguna capacidad de neutralización, el pH de lixiviación aumenta durante el transcurso del período de lixiviación de 18 o 24 horas. De esta forma, el pH final de lixiviación de los relaves en el test TCLP, varió desde 4,8 a 5,4 en comparación con 3,2 a 8,9 de los demás tests. Para las escorias, el pH final de lixiviación en el test TCLP fue 4,9, en todos los casos, y para los demás tests varió entre 5,1 y 8,3. En vista de

que con el TCLP hubo una mayor disolución de metal, se puede decir que la lixiviación de residuos mineros aumenta mientras el pH disminuye.

El relave Piuquenes, el de mayor contenido de cobre (0,30%), lixivió la mayor cantidad de este metal que el resto de las muestras de relave. Algo similar ocurre con el hierro, ya que el relave Candelaria, el de mayor cantidad de este metal (18,25%), lixivió la segunda mayor concentración de hierro del grupo de relaves estudiados. Estos dos relaves, Piuquenes y Candelaria poseen bajo potencial de neutralización neto (-47 y -26 equivalente CaCO_3 , respectivamente); por lo tanto, la lixiviabilidad puede estar influenciada por el correspondiente metal contenido en el relave, y también por la capacidad de neutralización de éste.

Las escorias C1 y C2 presentan contenidos similares de cobre (8,6% y 7,02%; respectivamente) y hierro (40,1% y 41,5%; respectivamente). Estas dos muestras tienen bajo potencial de neutralización neto (-61 y -28 equivalente CaCO_3 , respectivamente). La muestra C2 lixivió el doble de concentración de cobre, que la muestra C1. Por el contrario, en el caso del hierro, la muestra C1 lixivió casi 10 veces más que la muestra C2. Considerando esto, la lixiviabilidad en la escoria no parece estar influenciada solamente por la cantidad de metal contenido en ésta.

4.7 Parámetros que determinan la estabilidad química

A partir de los resultados experimentales, se pueden identificar varios parámetros que determinan la estabilidad química de los residuos mineros y metalúrgicos. El primero de ellos es el pH en pasta, que estará acompañado del potencial de neutralización del residuo, el cual es un indicio de potencial generador de agua ácida. Los demás factores guardan relación con el pH, el volumen y el tipo de solución que "lavará" el sitio de disposición de los desechos mineros. En la tabla 4.2 se muestran distintas situaciones en distintas condiciones de campo.

Tabla 4. 2 Parámetros que determinan la estabilidad química de un residuo minero.

Características del residuo	Escenario de disposición			
	Solución lixiviante ácida		Solución lixiviante básica	
	Razón sólido/líquido alta (>1/20)	Razón sólido/líquido baja (<1/20)	Razón sólido/líquido alta (>1/20)	Razón sólido/líquido baja (<1/20)
Residuo con pH en pasta ácido y Potencial de Neutralización Negativo	Generación de aguas ácidas y, por lo tanto, liberación de metales.	Generación de aguas ácidas y, por lo tanto, liberación de metales.	Escasa neutralización de la acidez generada por el residuo.	Neutralización de la acidez generada por el residuo.
Residuo con pH en pasta básico y Potencial de Neutralización Positivo	Neutralización de la acidez proveniente de la solución lixiviante.	Escasa neutralización de la acidez proveniente de la solución lixiviante.	Sin problemas de acidez.	Sin problemas de acidez.

4.8 Aplicabilidad de las pruebas de lixiviación

El TCLP fue desarrollado para evaluar la movilidad de diferentes metales en suelos, en un contexto de co-disposición con botaderos municipales o rellenos sanitarios; para simular este entorno utiliza un ácido orgánico amortiguado (ácido acético). De igual forma, el SPLP evalúa el destino y transporte de metales en un sitio de disposición de suelo industrial, del cual se excluyen los residuos sólidos municipales. Para esto usa una solución acuosa de ácidos inorgánicos (sulfúrico y nítrico) que simula el agua de lluvia. Esto último indicaría que, probablemente, el SPLP es un método más conveniente para la caracterización del efecto de drenaje ácido de minas, pero al comparar los diferentes tests, el TCLP entregó mayores disoluciones, las cuales parecen entonces corresponder a una situación extrema, sólo en co-disposición con residuos domésticos. A su vez, el SPLP no es totalmente aplicable, ya que hace 25 años que la industria minera nacional ha estado disminuyendo las emisiones de dióxido de azufre, y por ende, se ha aminorado la lluvia ácida y sus efectos sobre las zonas cercanas a las faenas mineras, es por esto, que la utilización de una solución lixiviante que contenga ácido sulfúrico tampoco es conveniente para simular la lixiviación de metales

desde residuos mineros. Actualmente, el agua de lluvia de las zonas mineras tiene disuelto, principalmente, anhídrido carbónico a pH 5,4, que no representa mayores riesgos para el medio ambiente, en términos de disolución de hidróxidos de cobre y hierro.

Según los resultados, el TCLP es el agente más agresivo para disolver metales, porque forma complejos con éstos. De esta forma, entrega el máximo de inestabilidad que puede tener un residuo minero, o dicho de otra manera, proporciona el límite superior de liberación de metales que puede experimentar un residuo. Si los depósitos de residuos mineros se encontraran rodeados por vegetación, es muy probable que los ácidos orgánicos de ésta al entrar en contacto con los residuos, reaccionarían y disolverían los metales. Pero es difícil que esta situación se dé en Chile, debido a la escasa vegetación que existe en las faenas mineras.

Por otro lado, en Chile los residuos mineros y metalúrgicos son depositados en sitios cercanos a instalaciones mineras y no se conocen antecedentes que demuestren que este tipo de residuos ha sido co-dispuesto con residuos sólidos municipales. A pesar de esto, existen otros aspectos en el manejo de residuos sólidos, específicamente la localización y el clima, que también deberían ser evaluados paralelamente a la caracterización de los residuos mineros. En el país, los residuos mineros se depositan, principalmente, en la zona norte donde el clima es seco, desértico, con niveles de precipitaciones muy bajos y donde los cauces de aguas superficiales son variables e intermitentes. Si un depósito de residuos mineros se ubica cercano a un cauce de agua, o bien, es lavado por aguas lluvias, es posible que se produzca la oxidación de la pirita presente en el residuo, descendiendo el pH e incrementando la liberación de minerales contaminantes, aumentando el riesgo de lixiviación de esos productos y, consecuentemente, de contaminación de las aguas subterráneas o superficiales.

También es conveniente mencionar que, prácticamente todas las pruebas de lixiviación utilizan soluciones ácidas para determinar si un residuo es o no

peligroso. Por un lado, es cierto que la mayor parte de los problemas de contaminación generados por los desechos mineros están relacionados con la acidez del agua que puede lavar los depósitos donde se encuentran, pero también pueden producirse casos en donde aguas de naturaleza alcalina generen problemas en el manejo de residuos mineros. Dentro de este tipo de casos, se encuentran aquellos relaves que después de ser lavados liberan aguas alcalinas que podrían, eventualmente, lixiviar a residuos mineros que se encuentran en el mismo curso de agua. Algo similar puede ocurrir cuando un relave joven es ubicado sobre un relave antiguo. Así también, actualmente existen procesos industriales de flotación que se están realizando con soluciones alcalinas.

Por último, la mayoría de los tests de lixiviación reportados en este trabajo utilizan tiempos de lixiviación entre 16 y 24 horas. Esto significa que entregan una respuesta sobre la estabilidad de un residuo en un momento dado, y no permiten determinar ni predecir qué transformaciones pueden ocurrir en el futuro. En el caso de los relaves, un relave joven está compuesto principalmente por sulfuros, que son de difícil disolución. Por el contrario, un relave antiguo está compuesto por sulfatos (sulfuros oxidados) y óxidos, los que poseen algún grado de disolución. Es por esto, que los tests de lixiviación se encuentran limitados cuando se trata de analizar la posible oxidación de los constituyentes de los residuos. El caso de las escorias es diferente porque están constituidas por varios tipos de óxidos, que se encuentran en una estructura vítrea que les otorga estabilidad en el tiempo.

Capítulo 5. Conclusiones y Recomendaciones

- El TCLP es la prueba de lixiviación que permite disolver, comparativamente, la mayor cantidad de metal, a partir de una muestra de residuo sólido. Aunque las demás pruebas de lixiviación permitieron disolver metal, el TCLP lo hizo en prácticamente todos los casos, debido principalmente a su composición (ácido acético).
- El monitoreo del pH permite afirmar que las pruebas de lixiviación no están diseñadas para muestras con alto contenido de sulfato, porque al disolverse producen una baja de pH. Es por esto, que los pH de trabajo de cada test difieren en gran medida de los pH de lixiviación de las muestras estudiadas. Y aunque los pH de la solución lixivante sean extremos, como pH 2 y 12, las muestras de relave con alto contenido de sulfato mantienen su tendencia a bajar el pH o mantenerlo en cierto rango.
- El estudio del comportamiento del pH modificando los volúmenes de solución lixivante, demuestra que las pruebas de lixiviación deberían tener estandarizada la relación sólido/líquido (peso/peso), porque se producen variaciones en el pH de lixiviación, y por lo tanto, varía la cantidad de metal disuelto en solución.
- El aumento gradual del volumen de solución lixivante durante la lixiviación de los residuos mineros, produce cambios en el pH de lixiviación en la mayoría de los casos. Este cambio se produce en los primeros instantes, hasta un determinado volumen adicionado, después del cual el pH se mantiene prácticamente constante. Sin embargo, existen muestras que no son sensibles a la razón sólido/líquido, es decir, podrían mantener su pH durante un largo período de lixiviación.
- En general, las pruebas de lixiviación entregan una respuesta con respecto al estado de estabilidad del residuo en un momento dado. Esto quiere decir que

los tests de lixiviación generan una solubilidad instantánea en un determinado momento. Sin embargo, no permiten determinar qué puede pasar en un largo plazo, cuando el residuo puede cambiar producto de fenómenos como la meteorización o la oxidación, o bien, sufrir transformaciones debido a sus propias características.

- El potencial de neutralización de las muestras resultó ser muy bajo en casi todos los casos, a excepción del relave El Limón (Nicaragua). Es decir, las muestras de relaves tienen muy agotada su capacidad para neutralizar ácido generado por los sulfuros reactivos presentes, o bien, por la disolución de sulfatos. La baja capacidad de neutralización está relacionada con un desgaste de los minerales consumidores de ácido, es decir, un bajo contenido de hidróxidos, arcillas y silicatos.
- La estabilidad química de los residuos no sólo dependerá del pH que presente la muestra. Otros parámetros como el potencial de neutralización, el tipo de solución lixivante, el grado de liberación de los minerales sulfurados y el volumen de solución que lavará la muestra, también están involucrados en la posible generación de metales al medio ambiente.
- En el caso de los residuos mineros, donde la preocupación es a largo plazo, las cuatro pruebas de lixiviación, aquí estudiadas, no permiten reemplazar otros tests que evalúan la estabilidad de los residuos a largo plazo.
- Por último, considerando la importancia que ha tomado el tema de la generación de aguas ácidas, los tests de lixiviación no consideran las posibles transformaciones de los sulfuros, es decir, no consideran dentro de sus procedimientos algún tipo de oxidación para dar cuenta de este posible proceso. Por lo tanto, se requiere de un procedimiento adicional, en el cual se oxidaran todos los sulfuros presentes y con esto se tendría un indicador de la máxima disolución y la máxima generación.

Recomendaciones

- De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede recomendar que para la evaluación de la estabilidad química de un residuo minero, a corto plazo, se aplique el TCLP.

- Si a través del TCLP, las concentraciones de metal de los lixiviados del residuo minero están por debajo de los límites establecidos por la normativa vigente, éste se puede considerar como un residuo no peligroso y/o no generador de contaminación. Por el contrario, si las concentraciones de metal de los lixiviados del residuo minero están por encima de los límites establecidos por la normativa vigente, se sugiere realizar análisis y/o evaluación a largo plazo.

- Para la evaluación de la estabilidad química de un residuo minero, a largo plazo, se recomienda la medición del pH en pasta y la aplicación del SPLP y ABA.

- Si existe la sospecha de la presencia de sulfuro o sulfato es imprescindible la aplicación del test ABA.

- Al observar los datos de los experimentos, es posible recomendar el diseño de un test de lixiviación que, además de determinar la solubilidad en una solución ácida, analice la solubilidad en una solución ácida y oxidante. Para esto podría utilizarse agua oxigenada o sulfato férrico como solución lixivante.

- Por último, se hace necesario estudiar la potencial contaminación del medio ambiente, producida por soluciones alcalinas que sean generadas en las faenas mineras, o bien, por los cauces de aguas naturales que lixivian los lugares de disposición de los residuos mineros.

Capítulo 6. Bibliografía

1. Bruynesteyn, A. and Hackl, R. P. (1984), Evaluation of acid production potencial of mining waste materials. *Mineral and Environment*, 4(1), p. 5-8.
2. Dold, B. (1999), Mineralogical and Geochemical Changes of Cooper Flotation Tailings in Relation to their Original Composition and Climatic Setting Implications for Acid Mine Drainage and Element Mobility, *Terre and Environment*, Université de Genève, Section des Sciences de la Terre, Vol. 18.
3. Fuentes, F. and Massol, A. (2002). *Manual de Laboratorios: Ecología de microorganismos*. Recinto Universitario de Mayagüez, Universidad de Puerto Rico, pag. 1-11.
4. Koren, D.W., Wilson, L.J. and Lastra, R. (1996) Investigations of leach test protocols for slags. *Mining and Mineral Sciences Laboratories*, Natural Resources Canada, p. 339-353.
5. Lide, D. (1992), *Handbook of chemistry and physics*. 70th Edition, CRC Press, Inc. La Florida, USA.
6. Mills, C. (2001), *Metal Leaching Test Procedures*. Acid Rock Drainage at Enviromine, Vancouver, Canada, p. 1-13.
7. Mohana, V. (2000), *Caracterización de residuos mineros*, memoria para optar al título de Ingeniero Civil de Minas, Departamento de Ingeniería de Minas, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, U. de Chile (Julio), p. 55-62.
8. Moreno, I. (2000), *Aplicación de técnicas químicas y biológicas para la predicción de la generación de aguas ácidas en relaves mineros*, memoria

para optar al título de Ingeniero Civil en Biotecnología, Departamento de Ingeniería Civil Química, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, U. de Chile (Septiembre), p. 4-17.

9. Riquelme, R. (2000), Evaluación cuantitativa y cualitativa de residuos mineros y metalúrgicos, memoria para optar al título de Ingeniero Civil de Minas, Departamento de Ingeniería de Minas, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, U. de Chile (Septiembre), p. 18-25.
10. Sorini, S. (2000), Leaching Tests: Commonly Used Methods, Examples Of Applications To Coal Combustion By-Products, And Needs For The Next Generation. Western Research Institute. Laramie, Wyoming (disponible en www.mcrc.org).
11. U.S. EPA (1995), "Applicability Of The Toxicity Characteristic Leaching Procedure To Mineral Processing Wastes". Technical Background Document Supporting the Supplemental Proposed Rule Applying Phase IV Land Disposal Restrictions to Newly Identified Mineral Processing Wastes. Office of Solid Waste, U.S. Environmental Protection Agency (disponible en www.epa.gov).
12. U.S. EPA (1995), "Identification and Description of Mineral Processing Sectors and Waste Streams". Technical Background Document Supporting the Supplemental Proposed. Office of Solid Waste, U.S. Environmental Protection Agency (disponible en www.epa.gov).
13. U.S. EPA (1990), "Method 1312: Synthetic Precipitation Leaching Procedure," Test Methods for Evaluating Solid Waste: Physical/Chemical Methods (SW846), Vol. IC, 3rd Ed.

14. U.S. EPA, 1990b, "Method 1311: Toxicity Characteristic Leaching Procedure," Test Methods for Evaluating Solid Waste: Physical/Chemical Methods (SW846), Vol. IC, 3rd Ed.

15. Wiertz, J. and Escobar, B. (2002), Gestión de residuos en procesos mineros y metalúrgicos, Programa de capacitación en innovación tecnológica para la minería, Departamento de Ingeniería de Minas, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, U. de Chile (Abril).

Anexo

Resumen de los procedimientos experimentales

7.1 Procedimiento de Lixiviación por Característica de Toxicidad.

US Environmental Protection Agency. Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP).

1. Reactivos.

- 1.1 Ácido clorhídrico (1 N), HCl.
- 1.2 Ácido nítrico (1 N), HNO₃.
- 1.3 Hidróxido de sodio (1 N), NaOH.
- 1.4 Ácido acético glacial, CH₃COOH.
- 1.5 Solución lixivante TCLP N° 1: Se prepara agregando 5.7 ml de CH₃COOH glacial a 500 ml de agua desionizada, luego se añade 64.3 ml de NaOH 1 N, y se diluye hasta 1 litro. La solución preparada correctamente debe tener un pH de 4.93 ± 0.05 .
- 1.6 Solución lixivante TCLP N° 2: Se prepara diluyendo 5.7 ml de CH₃COOH glacial con agua desionizada hasta 1 litro. La solución preparada correctamente debe tener un pH de 2.88 ± 0.05 .

2. Determinación de la solución lixivante adecuada.

- 2.1 Si es necesario, se debe reducir el residuo sólido hasta un tamaño de partículas de, aproximadamente, 1 mm de diámetro o menos.
- 2.2 Se pesa una porción de 5.0 g de residuo sólido y se transfiere a un matraz de 250 ml.
- 2.3 Se agrega 96.5 ml de agua destilada al matraz, se cubre con un vidrio de reloj y se agita vigorosamente durante 5 minutos, usando un agitador magnético. Se mide y registra el pH.
- 2.4 Si el pH es menor a 5.0, se debe usar la solución lixivante N° 1 y, se procede con la extracción.
- 2.5 Si el pH es mayor a 5.0, se debe agregar 3.5 ml HCl 1 N, se agita suavemente, se cubre con un vidrio de reloj, se calienta a 50°C y se mantiene a esa temperatura durante 10 minutos.
- 2.6 Se deja enfriar la solución a temperatura ambiente y se registra el pH. Si el pH es menor a 5.0, se debe usar la solución lixivante N° 1. Si el pH es mayor a 5.0, se debe usar la solución lixivante N° 2 y, se procede con la extracción.

3. Determinación de la cantidad de solución lixivante.

La cantidad empleada de solución lixivante equivale a 20 veces el peso de la muestra de residuo. La cantidad de solución lixivante que se debe agregar al dispositivo de extracción, se calcula de la siguiente manera:

$$\frac{\text{Masa de sólido}}{\text{Masa de solución lixivante}} = \frac{1}{20}$$

4. Extracción.

- 4.1 Se pesa una porción de 5.0 g de residuo sólido y se transfiere a un matraz de 250 ml.
- 4.2 Se agrega, lentamente, la cantidad de solución lixivante calculada (100 ml) al matraz. Se cierra la botella firmemente. Se asegura en un dispositivo de agitación por rotación y, se agita a una velocidad constante durante 18 ± 2 horas.
- 4.3 La botella se debe abrir periódicamente (después de 15, 30 y 60 minutos), para liberar el exceso de presión.
- 4.4 A continuación de la extracción, se separa el material del matraz en sus fases líquidas y sólidas, por medio de centrifugación a una velocidad de 5000 rev/min durante 5 minutos.
- 4.5 Luego de obtener el extracto TCLP (parte líquida de la filtración), se debe registrar el pH del extracto TCLP. Inmediatamente, se debe conservar el extracto TCLP para su análisis.
- 4.6 El extracto TCLP se debe analizar de acuerdo a métodos analíticos apropiados. En este caso el análisis de metales se hizo a través de espectroscopia de absorción atómica.

7.2 Procedimiento de Lixiviación por Precipitación Sintética. US Environmental Protection Agency. Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP).

1. Reactivos.

- 1.1 Agua desionizada.
- 1.2 Ácido sulfúrico / ácido nítrico (mezcla por ciento en peso 60/40) H_2SO_4/HNO_3 . Se mezclan cuidadosamente 60 g de ácido sulfúrico concentrado con 40 g de ácido nítrico concentrado. Si se prefiere, se puede preparar una mezcla ácida más diluida de H_2SO_4/HNO_3 .
- 1.3 Solución lixivante SPLP N°1: Se prepara agregando la mezcla H_2SO_4/HNO_3 60/40 (p/p), o de una dilución conveniente, al agua desionizada hasta que el pH es 4.20 ± 0.05 . La solución lixivante SPLP N°1 se utiliza para determinar la lixiviación del suelo, y la lixiviación de residuos y aguas residuales.
- 1.4 Solución lixivante SPLP N°2: Se prepara agregando la H_2SO_4/HNO_3 60/40 (p/p), o de una dilución conveniente, al agua desionizada hasta que el pH es 5.00 ± 0.05 . La solución lixivante SPLP N°2 se utiliza para determinar la lixiviación del suelo.

2. Determinación de la solución lixivante adecuada.

- 2.1 Para determinar la lixiviación de residuos se utiliza la solución lixivante SPLP N°1, llamada de ahora en adelante, solución lixivante.
- 2.2 La cantidad empleada de solución lixivante equivale a 20 veces el peso de la muestra de residuo. La cantidad de solución lixivante que se debe agregar al dispositivo de extracción, se calcula de la siguiente manera:

$$\frac{\text{Masa de s\u00f3lido}}{\text{Masa de soluci\u00f3n lixivante}} = \frac{1}{20}$$

3. Extracci\u00f3n.

- 3.1 Se pesa una porci\u00f3n de 5.0 g de residuo s\u00f3lido y se transfiere a un matraz de 250 ml.
- 3.2 Se agrega, lentamente, la cantidad de soluci\u00f3n lixivante calculada (100 ml) al matraz. Se cierra la botella firmemente. Se asegura en un dispositivo de agitaci\u00f3n por rotaci\u00f3n y, se agita a una velocidad constante durante 18 ± 2 horas.
- 3.3 La botella se debe abrir peri\u00f3dicamente (despu\u00e9s de 15, 30 y 60 minutos), para liberar el exceso de presi\u00f3n.
- 3.4 A continuaci\u00f3n de la extracci\u00f3n, se separa el material del matraz en sus fases l\u00edquidas y s\u00f3lidas, por medio de centrifugaci\u00f3n a una velocidad de 5000 rev/min durante 5 minutos.
- 3.5 Luego de obtener el extracto SPLP (parte l\u00edquida de la filtraci\u00f3n), se debe registrar el pH del extracto SPLP. Inmediatamente, se debe conservar el extracto SPLP para su an\u00e1lisis.
- 3.6 El extracto SPLP se debe analizar de acuerdo a m\u00e9todos anal\u00edticos apropiados. En este caso el an\u00e1lisis de metales se hizo a trav\u00e9s de espectroscopia de absorpci\u00f3n at\u00f3mica.

7.3 Procedimiento de Extracci\u00f3n de Residuos Especiales. British Columbia. Special Waste Extraction Procedure (SWEP).

1. Reactivos.

- 1.1 Agua desionizada.
- 1.2 \u00c1cido ac\u00e9tico, 0.5 N. Se prepara diluyendo 29,4 ml de \u00e1cido ac\u00e9tico concentrado en 1000 ml de agua desionizada.

2. Procedimiento de extracci\u00f3n.

- 2.1 Se prepara una muestra de residuo s\u00f3lido para extracci\u00f3n por machacado, corte o molienda, con un tama\u00f1o de part\u00edcula adecuad para ser pasada a trav\u00e9s de un tamiz de 9.5 mm de malla.
- 2.2 Se coloca 5 g de muestra dentro de un matraz de 250 ml. Se agrega 80 ml de agua desionizada al matraz.
- 2.3 Se tapa la botella y, se agita en un dispositivo de agitaci\u00f3n por rotaci\u00f3n por 15 minutos antes de la medici\u00f3n de pH.
- 2.4 Se mide y registra el pH de la soluci\u00f3n en el matraz, usando un pH-metro calibrado con soluciones amortiguadoras a pH 7.00 y pH 4.00. La soluci\u00f3n puede ser agitada durante la medici\u00f3n de pH.
- 2.5 Si el pH es menor que 5.2, se continua con el punto 3.

- 2.6 Si el pH es mayor que 5.2, se debe agregar un volumen suficiente de ácido acético 0.5 N para llevar el pH a 5.0 ± 0.2 . La cantidad máxima de ácido acético que puede ser agregada durante el procedimiento, es de 4 ml por gramo seco de muestra. Si el pH no es menor que 5.0 ± 0.2 con esta cantidad, proceder con la extracción.
- 2.7 Se tapa el matraz y se coloca en el dispositivo de agitación por rotación. Se agita la botella y su contenido a velocidad constante por 24 horas a temperatura ambiente (20°C a 25°C).

3. Monitoreo del pH.

- 3.1 Se debe seguir cuidadosamente el siguiente procedimiento, para monitorear y ajustar manualmente el pH durante el curso de la extracción.
 - Se mide el pH de la solución después de 1, 3 y 6 horas, desde el tiempo de inicio. Si el pH es superior a 5.2, se debe reducir a 5.0 ± 0.2 por adición de ácido acético 0.5 N. Si el pH es menor a 5.0 ± 0.2 , no se hace ningún ajuste.
 - Se ajusta el volumen de la solución a 1000 ml con agua desionizada, si el pH es menor a 5.0 ± 0.2 después de 6 horas.
 - Se mide y se reduce el pH a 5.0 ± 0.2 , si se requiere, después de 22 horas y se continua la extracción por unas 2 horas adicionales.
- 3.2 Se agrega bastante agua desionizada al final de la extracción, de modo que el volumen total de líquido sea 1000 ml. Se registra la cantidad de ácido agregado y el pH final de la extracción.
- 3.3 Se separa el material en sus fases líquida y sólida, por medio de centrifugación a una velocidad de 5000 rev/min durante 5 minutos. Se descarta la porción sólida.
- 3.7 Inmediatamente, se debe conservar el extracto SWEP para su análisis.
- 3.8 El extracto SWEP se debe analizar de acuerdo a métodos analíticos apropiados. En este caso el análisis de metales se hizo a través de espectroscopia de absorción atómica.
- 3.4 Se debe llevar una muestra de blanco a través de todo el procedimiento, usando ácido acético diluido a 5.0 ± 0.2 .

7.4 Test modificado para la extracción por agitación de residuos sólidos con agua.

American Society for Testing and Materials. Modified Test for Shake Extraction of Solid Waste with Water. Modified ASTM D3987.

1. Reactivos.

Agua desionizada a pH 5.5. El agua puede ser ajustada a pH 5.5; por adición de ácido carbónico, antes de su uso.

2. Procedimiento.

- 2.1 Se colocan 5 g de muestra de residuo bien mezclado, libre de restos de agua detenida, en un matraz de 250 ml.

- 2.2 Se agrega suficiente agua desionizada fresca (pH 5.5), para obtener una razón 4:1 líquido a sólido (contenido de sólidos de 20% p/p).

$$\frac{(\text{Peso seco de sólidos})}{(\text{Agua en agitador} + \text{Agua agregada})} \times 100 = 20\%$$

- 2.3 Se coloca el matraz con la muestra en el dispositivo de agitación por rotación durante 18 horas.
- 2.4 Después de completar la agitación, se remueve el agua de la superficie por decantación, seguida por centrifugación a una velocidad de 5000 rev/min durante 5 minutos.
- 2.5 Se almacena toda el agua recuperada de la centrifugación.
- 2.6 El análisis de metales se realizó a través de espectroscopia de absorción atómica.

7.5 Método del Potencial de Neutralización EPA Sobek. Neutralization Potential - EPA (Sobek) Method.

Reactivos.

1. Ácido clorhídrico, 0.1 N, 0.5 N.
2. Hidróxido de sodio, 0.1 N, 0.5 N.

Procedimiento.

1. Se coloca aproximadamente 5 g de muestra de tamaño (-60#) en un pedazo de lámina de aluminio.
2. Se agregan una o dos gotas de HCl 1:3 a la muestra. La presencia de CaCO₃ se indica por un burbujeo.
3. Se clasifica el burbujeo según la siguiente tabla:

Razón de Burbujeo	HCl (ml)	HCl (N)
Ninguno	20	0.1
Pequeño	40	0.1
Moderado	40	0.5
Fuerte	80	0.5

4. Se pesan 2 g de muestra (-60#) en un vaso de 250 ml.
5. Se agrega HCl cuidadosamente, según lo indicado en la tabla, al vaso que contiene la muestra.
6. Se calienta casi a ebullición, y se revuelve con una varilla el vaso cada 5 minutos, hasta que la reacción esté completa. NOTA: La reacción está completa cuando no hay evolución visible de gas y las partículas se depositan uniformemente sobre el fondo del vaso.
7. Se agrega agua desionizada hasta un volumen de 125 ml.

8. Se hierve el contenido del matraz durante 1 minuto y se enfría ligeramente a temperatura ambiente.
9. Usando NaOH 0.1 N o 0.5 N se titula hasta pH 7.0 con un medidor de pH y bureta. La concentración de NaOH utilizada en la titulación debe corresponder a la concentración de HCl utilizado en el paso 5. NOTA: Se titula con NaOH hasta que permanezca una lectura constante de pH 7.0 por lo menos 30 segundos.
10. Si se utilizaron menos de 3 ml de NaOH para tener un pH 7.0, es probable que el HCl agregado no haya sido suficiente para neutralizar toda la base presente en los 2 g de muestra, entonces se debe realizar todo el procedimiento para una segunda muestra de 2 g, usando el próximo volumen o concentración de ácido más alto, que se indica en la tabla.
11. Se debe hacer una muestra de blanco para cada volumen o normalidad que se usa en los pasos 5 al 9.

Cálculos

$$1. \text{ Constante (C)} = \frac{(\text{ml de ácido en blanco})}{(\text{ml de base en blanco})}$$

$$2. \text{ ml de ácido consumido} = (\text{ml de ácido agregado}) - (\text{ml de base agregada} \times C)$$

$$3. \text{ Toneladas de CaCO}_3 \text{ equivalente / miles de toneladas de material} = \frac{(\text{ml de ácido consumido}) \times (25.0) \times (N \text{ de ácido agregado})}{1000}$$

7.6 pH en pasta

Procedimiento.

1. Se pesan 20 g de muestra (-400#) y se coloca en un vaso de precipitado.
2. Se agrega 20 ml de agua destilada.
3. Se agita por 5 segundos.
4. Luego de 10 minutos, se inserta el electrodo en la pasta, previamente calibrado entre pH 4 y 7.
5. Se mide suavemente el pH a través de toda la pasta.
6. Cuando la medida permanece constante, se registra el pH.