

**ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE LA SOLIDIFICACIÓN Y ESTABILIZACIÓN DE
RELAVES DE FLOTACIÓN DE MINERALES SULFURADOS, A PARTIR DEL
USO DE CENIZAS VOLANTES: ALTERNATIVAS DE USO DEL MATERIAL**

**STEFANNY MARITZA LUCÍA FRAGOZO VÁSQUEZ
JHORMAN DAYAN RIVERA PICO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FSIQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES
BUCARAMANGA
2014**

**ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE LA SOLIDIFICACIÓN Y ESTABILIZACIÓN DE
RELAVES DE FLOTACIÓN DE MINERALES SULFURADOS, A PARTIR DEL
USO DE CENIZAS VOLANTES: ALTERNATIVAS DE USO DEL MATERIAL**

**STEFANNY MARITZA LUCÍA FRAGOZO VÁSQUEZ
JHORMAN DAYAN RIVERA PICO**

**Proyecto de grado como requisito para optar al título de:
Ingeniero Metalúrgico**

Director

RAFAEL GUILLERMO ARDILA MONTERO

Ing. Metalúrgico. C. MSc. Ingeniería Metalúrgica y Geometalúrgia
Profesor Cátedra Escuela de Ingeniería Metalúrgica

Codirectores

Dr. LUIS ORLANDO AGUIRRE RODRÍGUEZ

Profesor Planta Escuela de Ingeniería Metalúrgica

Geol. MSc. JULIÁN ANDRÉS LOPEZ ISAZA

Profesor Cátedra Asociado Escuela de Geología

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES
BUCARAMANGA**

2014

DEDICATORIA

A Dios por ser mi guía y mi fortaleza, por darme la sabiduría para desarrollar correctamente cada una de las etapas que se han presentado en mi vida.

A mi madre Lilitiana Pico Peña, mi padre Berman Rivera Mora, mi hermano Leyver Rivera Pico y mi novia Yenny Echeverría Mejía, que me acompañaron durante todo el desarrollo de este proyecto y me han brindado todo su amor y confianza.

A todos mis compañeros por estar siempre presente y darme todo su apoyo incondicional, en especial a mi amigo John Montes Toca.

“Tú no alcanzas el éxito cuando celebras tus triunfos. Sino cuando superas tus fracasos”

DEDICATORIA

**A Dios,
Mis padres; Rafael Fragozo y Maritza Vásquez,
Mis hermanos; Rafael, Fernando y Camilo,
Familia y Amigos.**

Sabiduría, Amor, Paciencia y Apoyo.

Stefanny Fragozo V.

AGRADECIMIENTOS

Nuestro sincero agradecimiento a:

DIOS, porque su tiempo es perfecto y en cada etapa de este logro nos dotó de sabiduría para culminar.

La compañía Eco Oro Minerals Corp por la oportunidad y confianza brindada.

El ingeniero Rafael G. Ardila nuestro director y amigo por guiarnos, compartir sus conocimientos y creer en los nuestros.

Al Dr. Luis Orlando Aguirre por su colaboración y apoyo en este proceso.

El geólogo MSc. Julián A. López por guiarnos y enseñarnos.

El geólogo Alfonso Silva, quien nos brindó apoyo y conocimiento.

A los técnicos de la escuela de ingeniería metalúrgica Mario Navarrete y Ambrosio Carrillo por su colaboración, tiempo y paciencia.

Jairo Hernández técnico de la escuela ingeniería civil por su valiosa contribución.

A nuestros compañeros y docentes de la escuela Ingeniería Metalúrgica por acompañar nuestro proceso de formación profesional.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	17
1 OBJETIVOS	18
1.1 OBJETIVO GENERAL	18
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
2 MARCO TEÓRICO	19
2.1 FLOTACIÓN	19
2.2 PROCESO DE ESTABILIZACIÓN/SOLIDIFICACIÓN	20
2.2.1 Mecanismos de inmovilización usados en las tecnologías de E/S	20
2.2.2 Proceso E/S basado en cemento	22
2.2.3 Proceso basado en geopolímeros	24
2.3 NORMATIVIDAD AMBIENTAL PARA VERTIMIENTOS	27
2.4 CARACTERIZACIÓN AMBIENTAL Y QUÍMICA	28
2.4.1 Difracción de Rayos X	28
2.4.2 Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo	29
2.4.3 Conteo ácido – base	29
2.4.4 Procedimiento de lixiviación por precipitación sintética (SPLP)	32
2.4.5 Celdas Húmedas	32
2.5 RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN	33
3 METODOLOGÍA	34
3.1 MUESTREO	34
3.1.1 Descripción geológica de las zonas	35
3.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA Y AMBIENTAL DE LA MATERIA PRIMA	37
3.2.1 Relaves de flotación	37
3.2.2 Cenizas volantes	37
3.2.3 Cemento	38
3.3 PRUEBAS DE VARIABILIDAD COMPOSICIONAL Y COMPORTAMIENTO MECÁNICO	38
3.3.1 Técnica basada en cemento	38
3.3.2 Técnica basada en ceniza	40
3.4 ANÁLISIS TEÓRICO DE ESTABILIZACIÓN QUÍMICA: ESTÁTICA	43

3.5	PRUEBAS DE OPTIMIZACIÓN	43
3.6	ANÁLISIS TEÓRICO DE ESTABILIZACIÓN QUÍMICA: DINÁMICA	44
3.7	ANÁLISIS DE RESULTADOS MECÁNICOS Y AMBIENTALES FINALES	44
4	RESULTADOS Y ANÁLISIS	45
4.1	CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS INICIAL	45
4.1.1	Relaves de flotación	45
4.1.2	Cemento portland tipo I	47
4.1.3	Cenizas volantes.	47
4.2	VARIABILIDAD COMPOSICIONAL Y COMPORTAMIENTO MECÁNICO	48
4.3	PRUEBAS DE OPTIMIZACIÓN DE ESTABILIZACIÓN Y RESISTENCIA MECÁNICA	51
4.3.1	Modelo conceptual estacionario	51
4.3.2	Resistencia a la compresión	53
4.4	CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y AMBIENTAL DE LAS MEZCLAS FINALES	53
4.4.1	Simulación geoquímica dinámica	54
4.4.2	Alternativas de uso del material	56
5	DISCUSIÓN	57
5.1	TÉCNICA ESTABILIZACIÓN/SOLIDIFICACIÓN (E/S)	57
5.1.1	E/S basada en cemento portland.	58
5.1.2	E/S basada en cenizas volantes (geopolímero)	59
5.2	BENEFICIO DE CENIZAS VOLANTES	60
5.3	ANÁLISIS QUÍMICO MEDIANTE MODELO CONCEPTUAL DE ACIDIFICACIÓN	61
5.4	APLICACIÓN INDUSTRIAL DEL MATERIAL RESULTANTE	61
6	CONCLUSIONES	63
7	RECOMENDACIONES	65
	BIBLIOGRAFÍA	66
	ANEXOS	71

TABLAS

		Página
Tabla 1.	Principales componentes del cemento portland	23
Tabla 2.	Límites permisibles para vertimientos	28
Tabla 3.	Unidades de ANP y AGP	31
Tabla 4.	Criterios de evaluación según el valor de NNP	32
Tabla 5.	Criterios de evaluación según el valor de NPR	32
Tabla 6.	Resistencia a la compresión de algunos elementos estructurales	33
Tabla 7.	Variación porcentual de relave/cemento, diseño de mezclas	39
Tabla 8.	Variación de la relación NaOH y NaSiO ₃ (solución alcalina)	41
Tabla 9.	Parámetros establecidos para las probetas de geopolímero	41
Tabla 10.	Variación porcentual de relave/ceniza, diseño de mezclas	42
Tabla 11.	Resultados de difracción de rayos x del relave por zona de mineralización	45
Tabla 12.	Resultados de prueba estática, ABA	46
Tabla 13.	Resistencia a la compresión de ladrillos macizos	48
Tabla 14.	Resultados de resistencia a la compresión, técnica basado en cemento	49
Tabla 15.	Resultados de resistencia a la compresión, técnica basado en ceniza	50
Tabla 16.	Resultados test ABA, para los materiales RC y RCC	54

ILUSTRACIONES

	Página
Figura 1. Solubilidad de algunos metales en función del pH	21
Figura 2. Modelo estructural de silicato cálcico hidratado	24
Figura 3. Estructura de un polisialato de sodio	26
Figura 4. Proceso de muestreo y representatividad de muestras de relave	34
Figura 5. Máquina universal de ensayos marca Trebel	38
Figura 6. Procedimiento para elaboración de probetas Relave-Cemento	39
Figura 7. Probetas Relave-Cemento	40
Figura 8. Equipos para el beneficio de cenizas volantes	40
Figura 9. Inspección visual de consistencia	41
Figura 10. Procedimiento para elaboración de probetas Relave-Ceniza	42
Figura 11. Probetas Relave-Ceniza	43
Figura 12. Probetas de optimización	43
Figura 13. Probetas sometidas a humedad y aireación	44
Figura 14. Representación gráfica de la prueba, ABA	46
Figura 15. Porcentaje de óxidos en el cemento	47
Figura 16. Caracterización cenizas volantes	48
Figura 17. Resistencia a la compresión en función del porcentaje de cemento para las probetas de Relave-Cemento	49
Figura 18. Resistencia a la compresión en función del porcentaje de cemento para las probetas de Relave-Ceniza	50
Figura 19. Resistencia a la compresión de mezclas optimizadas	53
Figura 20. Comportamiento del pH en función del tiempo para las probetas RC y RCC	55

LISTA DE ANEXOS

	Página
Anexo A	Difractograma perteneciente al relave de la zona 1 71
Anexo B	Difractograma perteneciente al relave de la zona 2 72
Anexo C	Difractograma perteneciente al relave de la zona 3 73
Anexo D	Difractograma perteneciente al relave de la zona 4 74
Anexo E	Resultados analíticos del test ICP por zonas 75
Anexo F	Resultados del test SPLP por zonas 76
Anexo G	Resultados de prueba de Celdas Húmedas por zonas 77
Anexo H	Resultados del modelo de acidificación para el proceso basado en cemento 78
Anexo J	Resultado del modelo de acidificación para el proceso basado en ceniza 79
Anexo K	Resultados del test ICP para los materiales RC y RCC 80

RESUMEN

TITULO: ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE LA SOLIDIFICACIÓN Y ESTABILIZACIÓN DE RELAVES DE FLOTACIÓN DE MINERALES SULFURADOS, A PARTIR DEL USO DE CENIZAS VOLANTES: ALTERNATIVAS DE USO DEL MATERIAL*.

AUTORES: FRAGOZO VÁSQUEZ, Stefanny Maritza Lucía; RIVERA PICO, Jhorman Dayan**

PALABRAS CLAVES: Relaves de flotación, Geopolimerización, Cenizas volantes.

RESUMEN:

La dinámica industrial, desarrollo tecnológico, y regulaciones ambientales, conllevan a innovar en el manejo de subproductos generados en distintos procesos, para mejorar las técnicas de disposición y evaluar la posibilidad de re-uso. Es sabido que la actividad minera genera subproductos provenientes del beneficio de minerales, los cuales requieren áreas para disposición, limitando las operaciones e incrementando los costos operativos. Compañías reconocidas por sus buenas prácticas ambientales en asocio con instituciones educativas, realizan investigaciones buscando el adecuado manejo estos subproductos.

Para contribuir a lo expuesto, fue evaluada la técnica solidificación/estabilización sobre relaves de flotación. Implementando dos materiales: cemento portland ordinario y cenizas volantes, buscando obtener fijación química y solidificación por efecto aglomerante del cemento y geopolimerización propiciado por las cenizas volante en condiciones alcalinas y evaluar las condiciones físicas, químicas, ambientales del material resultante y determinar su utilidad. El trabajo inició con caracterización de muestras representativas del relave, posteriormente se realizaron probetas para analizar la variación mecánica y optimización ambiental obteniendo las mejores condiciones de cada proceso. Las probetas finales se evaluaron a través de ensayos geoquímicos en laboratorios certificados y con los resultados se comparó la efectividad y viabilidad entre los proceso según análisis de riegos ambientales.

La técnica aplicada mostró que ambos procesos proporcionan una fijación química y encapsulación que elimina la generación de acidez y lixiviación de metales, además los materiales resultantes presentaron una resistencia a la compresión, que permite tener un conjunto de posibilidades de usos, como ladrillos macizos y adoquines, por otra parte para relleno en pasta en operaciones mineras subterráneas. Aunque los procesos fueron efectivos, hay que resaltar que en cuanto a propiedades mecánicas, la implementación del proceso de geopolimerización proporcionó resistencias más altas, debido a cadenas poliméricas formadas y la adición de una pequeña cantidad de cemento que también influyó en la fijación química.

*Trabajo de grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Rafael Guillermo Ardila Montero; Codirectores: Julián Andrés López Isaza, Luis Orlando Aguirre Rodríguez.

ABSTRACT

TITLE: ANALYSIS AND EVALUATION THE SOLIDIFICATION AND STABILIZATION OF SULFURIZED MINERALS AS FLOTATION TAILINGS, FROM FLY ASHES: ALTERNATIVE FOR MATERIAL USES*.

AUTHORS: FRAGOZO VÁSQUEZ Stefanny Maritza Lucía; RIVERA PICO Jhorman Dayan**

KEYWORDS: Flotation tailings, Geopolymerization, Fly ashes,

SUMMARY:

The industrial dynamics, technology development, and environmental regulations, leading to innovate in handling byproducts generated in various processes to improve techniques available and evaluate the possibility of re-use. It is known that mining generates byproducts from processing of minerals, which require disposal areas, limiting operations and increasing operating costs. Companies recognized for their good environmental practices in partnership with educational institutions, conduct research looking for the proper handling of these products.

To contribute to the above, solidification / stabilization technique was evaluated for flotation tailings. Implementing two materials: ordinary portland cement and fly ash, seeking to obtain chemical fixation and solidification of the cement binder and geopolymerization effect favored by the wheel ashes under alkaline conditions and evaluate the physical, chemical, environmental conditions and the resulting material to determine its usefulness. The work began with characterization of representative samples of tailings, then made specimens were then conducted to analyze the mechanical variation and environmental optimization obtaining the best conditions for each process. The final specimens were evaluated by geochemical testing in certified laboratories and results effectiveness and viability was compared between the process as analysis of environmental risks.

The technique showed that both processes provide a chemical fixation and encapsulation eliminates the generation of acidity and metal leaching in addition the resulting materials had a compressive strength which allows a set of possibilities of use, as solid bricks and pavers moreover paste backfill in underground mining operations. Although processes were effective, it must be stressed that as far as mechanical properties, the implementation process geopolymerization higher strengths provided because polymer chains formed and the addition of a small amount of cement which also influenced chemical fixation.

*Work Degree

**Physico-Chemical Engineering Faculty. Metallurgical Engineering School and Materials Science. Director: Rafael Guillermo Ardila Montero; Co-directors: Julián Andrés López Isaza, Luis Orlando Aguirre Rodríguez.

INTRODUCCIÓN

El interés ambiental en todos los campos de la industria, ha llevado a buscar la mejor manera de realizar las actividades generadoras de productos poco amigables con el medio ambiente. En la industria minera durante el beneficio de minerales inevitablemente se generan desechos o subproductos (colas o relaves) de lixiviación y flotación, las cuales conservan características asociadas con la mineralogía del depósito, alojando concentraciones variables de metales y cantidades remanentes de sulfuros que a su vez son los potenciales responsables de la generación de acidez por descomposición, al estar en presencia de humedad y oxígeno. Por tanto, el control de los volúmenes de subproducto generado de acuerdo a la escala y tipo de extracción, impulsa la implementación de nuevas tecnologías limpias que reduzcan posibles consecuencias negativas en el medio ambiente con un aprovechamiento útil de los productos generados y disminuyendo significativamente los costos de inversión y operación de los proyectos mineros.

Una de las tecnologías ampliamente utilizada como pretratamiento de residuos, a fin de controlar la transferencia de contaminantes a otro medio, antes de su deposición en vertedero, es la estabilización/solidificación (E/S) (ANDRES, 1990). Este tipo de proceso se basa en la adición de uno o más agentes aglomerantes para convertir al residuo en un sólido con integridad estructural, más fácil de manejar, y evitando la migración de elementos nocivos por reducción de la movilidad de los mismos. Generalmente el aglomerante principal es cemento o cal, aunque también pueden emplearse otro tipo de compuestos como puzolanas, fosfato, yeso, asfaltos, emulsificantes, adsorbentes, surfactantes, etc. (SAENZ y FRANSICO, 2007).

A fin de buscar no solo un pretratamiento de inertización de los residuos para disponerlos en vertederos, sino dar un buen uso al sólido resultante del proceso de estabilización/solidificación, se analiza en este proyecto la posibilidad de obtener una mezcla con alternativas de uso en la fabricación de elementos para construcción, según las características mecánicas específicas para cada uso.

1 OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Analizar y evaluar la solidificación y estabilización de relaves de flotación de minerales sulfurados, a partir del uso de cemento portland y cenizas volantes en busca de alternativas de uso del material.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar las propiedades fisicoquímicas de los relaves y aditivos activadores que permitan evaluar las condiciones iniciales y características de toxicidad.
- Evaluar la técnica de solidificación/estabilización con cemento portland ordinario y geopolimerización a partir de cenizas volantes en condiciones alcalinas a muestras de relaves de flotación, como alternativas de inertización de los posibles componentes peligrosos contenidos, determinando las mejores condiciones de mezcla para estabilización química.
- Caracterizar física, química y ambientalmente las mezclas obtenidas mediante ensayos estandarizados y realizar el análisis teórico que permita estimar la alternativa de usos en la industria.

2 MARCO TEÓRICO

2.1 FLOTACIÓN

El proceso de flotación es usado para separar o concentrar minerales y otras especies químicas. La separación por flotación es el resultado de muchos procesos fisicoquímicos complejos que ocurren en las interfaces sólido/líquido, líquido/gas y sólido/gas. La flotación depende de la probabilidad de unión de la partícula a la burbuja en la celda de flotación, la cual es determinada por la hidrofobicidad de la superficie de la partícula. En la mayoría de los sistemas de flotación, la superficie de la partícula se torna hidrofóbica por la adsorción selectiva de los surfactantes llamados colectores.

La flotación es una técnica de concentración que aprovecha la diferencia entre las propiedades superficiales del mineral, o especies de valor, y la ganga. Se basa en la adhesión de algunos sólidos a burbujas de gas generadas en la pulpa por algún medio externo, en la celda de flotación.

Las burbujas de aire transportan los sólidos a la superficie donde son recolectados y recuperados como concentrado. La fracción que no se adhiere a las burbujas permanece en la pulpa y constituye la cola o relave (PAVEZ, 2014).

Los relaves de flotación son constituidos fundamentalmente por el material que compone el yacimiento, conformando una pulpa o lodo de relaves que se genera durante el proceso y fluctúa generalmente con una relación de agua/sólidos del orden de 1:1 a 2:1 respectivamente. Las características y el comportamiento de esta pulpa dependerá de la relación agua/sólidos y también de las características de las partículas sólidas (RAMIREZ, 2007). Por tanto se puede afirmar que la historia del proceso dicta las características de los relaves, las cuales son extremadamente diversas y dependen de los siguientes factores:

- Clase de mineral originalmente tratado.
- Tipo de proceso de extracción originalmente usado.
- Eficiencia del proceso de extracción.
- Edad de deposición de Relaves.

2.2 PROCESO DE ESTABILIZACIÓN/SOLIDIFICACIÓN

La solidificación y estabilización son tecnologías que están estrechamente relacionadas ya que en ambos casos se utilizan productos químicos y/o procesos físicos para reducir el impacto sobre el medio ambiente tanto de residuos radiactivos, como peligrosos y mixtos (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1999).

De una forma más precisa se define la estabilización como el conjunto de técnicas destinadas a reducir el potencial de peligrosidad de un residuo, transformando el contaminante en su forma menos soluble, tóxica o inmóvil. Por otra parte la solidificación es el conjunto de técnicas que encapsulan el residuo sólido en una forma monolítica de alta rigidez estructural. La encapsulación se puede desarrollar en forma de pequeñas partículas de residuo o macroencapsulación. La solidificación no involucra necesariamente una interacción química entre el residuo y el agente solidificante, pero retiene mecánicamente al residuo dentro del sólido obtenido. La migración del contaminante es restringida bien sea disminuyendo la superficie expuesta a la lixiviación o aislando el residuo con una cápsula impermeable (CASTELLS, 2012).

Los procesos E/S son uno de los más utilizados para el tratamiento de residuos contaminados con metales pesados, siendo los principales factores a tener en cuenta en la inmovilización: el pH, el estado de oxidación y el potencial redox (MONTESINOS, 2014).

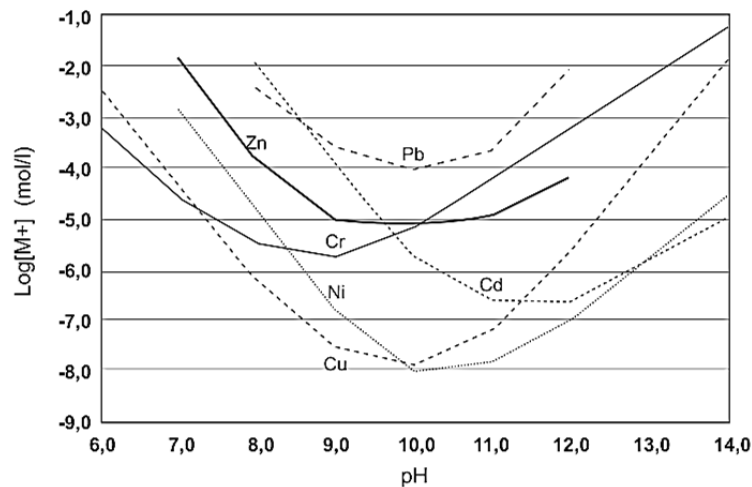
2.2.1 Mecanismos de inmovilización usados en las tecnologías de E/S

Un número de factores afectan la inmovilización de los constituyentes o contaminantes presentes en un residuo. En el caso de metales, los mecanismos consisten principalmente en convertir al metal pesado en precipitados insolubles (HEBATPURIA; ARAFAT *et al*, 1999), mediante precipitación y formación de complejos. Modificando el pH, el estado de oxidación y el potencial redox, es posible convertir al metal pesado en especies menos solubles como hidróxidos o carbonatos. Por otro lado, los compuestos tóxicos orgánicos no reaccionan con los aglomerantes inorgánicos, por lo que la inmovilización de estos compuestos puede darse por reacciones que destruyan o alteren los compuestos o por procesos físicos como adsorción y encapsulación (COZ FERNANDEZ, 2001). A continuación se detallan los factores más influyentes en la inmovilización.

- **Control del pH:** La lixiviación de la mayoría de metales depende del valor de pH, generalmente se requieren valores de pH elevados, ya que los hidróxidos metálicos tienen baja solubilidad a valores de pH comprendidos entre 7.5 y 11, además, la mayoría de los aditivos utilizados para la solidificación tienen carácter alcalino, actuando como agentes de control de pH y aglomerante a la vez.

Los carbonatos metálicos son menos solubles que sus hidróxidos metálicos y a pH alto la reacción de formación del carbonato metálico a partir del residuo con el hidróxido metálico está favorecida. La permanencia del metal fijado como carbonato metálico depende de entre otros factores de la estabilidad del pH. Sin embargo, bajo condiciones fuertemente ácidas, el metal puede disolverse y quedar libre para migrar al medio ambiente. La figura 1 muestra la solubilidad de algunos metales en función del pH (SHI and SPENCE, 2004).

FIGURA 1. SOLUBILIDAD DE ALGUNOS METALES EN FUNCIÓN DEL pH



Fuente: SHI, C. and SPENCE. Designing of Cement-Based Formula for Solidification/Stabilization of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes.

- **Control del potencial redox:** Es necesario conocer el potencial redox de los residuos antes y después de su tratamiento. A partir del valor de potencial redox se puede conocer el estado de oxidación de los metales y este valor a su vez está relacionado directamente con su lixiviación. Por ello el control del potencial redox se utiliza frecuentemente en estas tecnologías de estabilización para variar la valencia inicial de ciertos metales a valores más

adecuados originando un producto no tóxico o menos tóxico, para su posterior precipitación, mediante la utilización de agentes de oxidación-reducción.

- **Reacción química:** El mecanismo más importante para la fijación de metales en sistemas de estabilización/solidificación es la precipitación química como especies de baja solubilidad. De esta forma obtenemos un residuo más estable. Los precipitados tales como, hidróxidos, silicatos, carbonatos y fosfatos quedan así contenidos en la masa estabilizada como parte de la estructura del material.
- **Adsorción:** Es el fenómeno por el cual los contaminantes quedan ligados de manera electroquímica a los agentes de estabilización de la matriz. Se consideran fenómenos de superficie y los enlaces típicos son por fuerzas de Van der Waals o por puentes de hidrógeno. El tratamiento se considera más permanente ya que se necesita una fuerza físico-química adicional para desorber el material de la superficie adsorbente.
- **Encapsulación:** Es un proceso por medio del cual el residuo es incorporado dentro de un material que lo aísla del ambiente, sin que los componentes del residuo se fijen químicamente al material utilizado. Entre los materiales de encapsulamiento están el vidrio, el metal, el cemento y el plástico.

2.2.2 Proceso E/S basado en cemento

Al mezclar el residuo con cemento portland ordinario se inmovilizan los contaminantes presentes. Durante el fraguado del cemento se dan reacciones químicas que transforman los componentes del residuo a su forma menos soluble, tóxica o móvil obteniéndose un material con una integridad fisicoquímica.

2.2.2.1 Cemento

Material pulverizado que además de óxidos de calcio contiene sílice, alúmina y óxidos de hierro y que forma, por adición de una cantidad apropiada de agua, una pasta conglomerante capaz de endurecer tanto en el agua como en el aire.

El cemento portland es una mezcla de diferentes compuestos, donde cuatro pueden ser catalogados como los más importantes ya que conforman el 90% del peso (Tabla 1), los cuales a su vez reaccionan con el agua para formar dos nuevos compuestos como el hidróxido de calcio y el hidrato de silicato de calcio. Este último es el componente cementante más importante. Las propiedades mecánicas como

el endurecimiento y fraguado, resistencia y estabilidad bidimensional, dependen principalmente del gel del hidrato de silicato de calcio.

La composición química del silicato de calcio hidratado es en cierto modo variable, pero contiene cal (CaO) y sílice (SiO₂) en una proporción sobre el orden de 3 a 2. En la pasta de cemento ya endurecida, estas partículas forman uniones enlazadas entre las otras fases cristalinas y los granos de cemento sin hidratar, también se adhieren a los granos de arena y a piezas de agregado grueso, cementando todo el conjunto. La formación de esta estructura es la responsable de la acción cementante de la pasta, del fraguado, del endurecimiento y del desarrollo de resistencias (GARCIA y MARTINEZ, 2007).

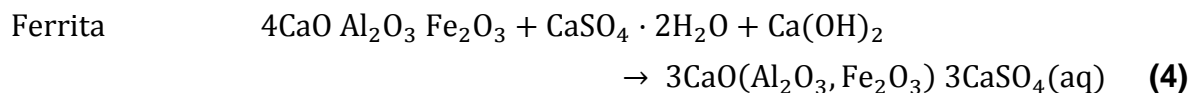
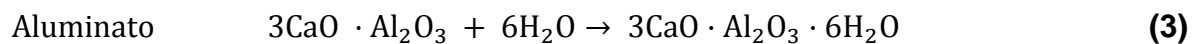
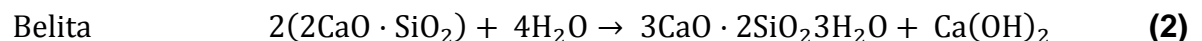
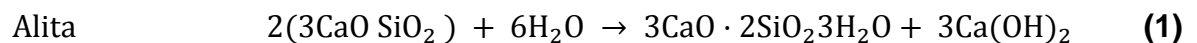
TABLA 1. PRINCIPALES COMPONENTES DEL CEMENTO PORTLAND

COMPONENTES	FÓRMULA QUÍMICA	% m/m	ABREVIATURA
Silicato Tricálcico	3CaO.SiO ₂	50 – 70	C ₃ S
Silicato Dicálcico	2CaO.SiO ₂	15 – 30	C ₂ S
Aluminato Tricálcico	3CaO.Al ₂ O ₃	5 – 10	C ₃ A
Ferroaluminato Tetracálcico	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	5 – 15	C ₄ AF

Fuente: SANCHEZ, D. Tecnología del concreto y del mortero.

2.2.2.2 Mecanismo de solidificación/estabilización mediante cemento

Las cuatro fases mencionadas anteriormente reaccionan con el agua de acuerdo al mecanismo indicado a continuación:



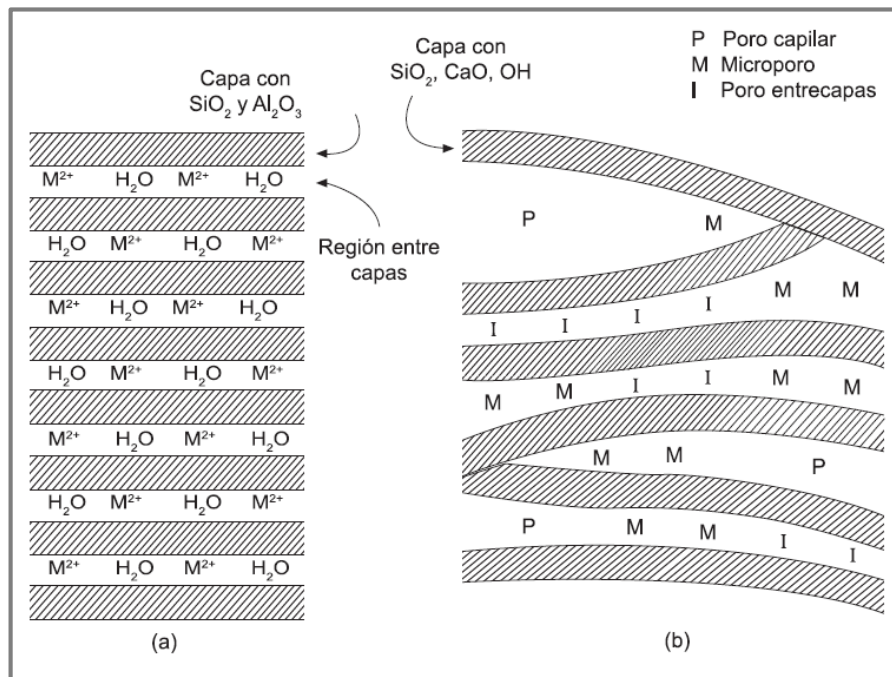
Los silicatos cálcicos hidratados 3CaO · 2SiO₂·3H₂O, son producto de las reacciones de 1 y 2. Estos contribuyen significativamente a la matriz cementosa y a la estabilización química. Los silicatos son un material microporoso y presenta una alta área superficial y la estructura es regular, semejante a la estructura de la arcilla (figura 2); y se ha encontrado que presenta propiedades de intercambio de cationes y de adsorción de iones. Investigaciones han llegado a proponer que el mecanismo

para la inmovilización de un ion metálico (M) por silicatos cálcicos hidratados (C-S-H) puede ser a través de reacciones de adición (5) o de sustitución (6) (SHI and FERNANDEZ, 2004):



Por otra parte la gran área superficial del silicato cálcico hidratado puede absorber físicamente una gran cantidad de cationes. En algunos casos la adsorción física puede incluso ser mayor que el enlace químico (SHI and SPENCE, 2004).

FIGURA 2. MODELO ESTRUCTURAL DE SILICATO CÁLCICO HIDRATADO



Fuente: MINDNESS, S; Y YOUNG, J.F. "Concrete".

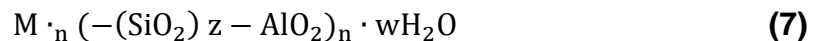
2.2.3 Proceso basado en geopolímeros

El término geopolímero fue asignado a los polímeros sintéticos inorgánicos de aluminosilicatos que proceden de la reacción química conocida como geopolymerización (DAVIDOVITS, 1994), donde el silicio y el aluminio están enlazados tetraédricamente por el intercambio de átomos de oxígeno, formando la unidad básica, el monómero silato (O-Si-O-Al-O), que lleva un exceso de carga negativa debido a la sustitución de Si⁴⁺ con Al³⁺. El balance de cargas en la

estructura del policialito se realiza por cationes de metales alcalinos (K^+ o Na^+) (SINDHUNATA, 2006).

2.2.3.1 Estructura química y propiedades de los geopolímeros

El proceso de geopolimerización es llevado a cabo al entrar en contacto un aluminosilicato con la solución activadora alcalina, dando como resultado la formación de cadenas poliméricas tras haberse dado una reorientación de iones en solución. Las cadenas poliméricas pueden ser consideradas hipotéticamente como el resultado de la policondensación de iones de ortosialato. Dado que el mecanismo exacto de reacción aún no ha sido determinado completamente, se asume que la síntesis es llevada a cabo por medio de oligómeros, los cuales proveen la estructura unitaria de la red macromolecular tridimensional. Los geopolímeros que están basados en aluminosilicatos llamados polisialatos $(-Si-O-Al-O-)_n$, siendo n el grado de polimerización. La red sialato consiste en tetraedros de SiO_4 y AlO_4 unidos por átomos compartidos de oxígeno. Dentro de las cavidades de la red, deben estar presentes iones positivos (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{++} , Ba^{++} , NH_4^+ , H_3O^+) para contrarrestar las cargas negativas Al^{+3} para que el aluminio pueda estar unido a tres oxígenos, como el silicio. La fórmula química del polisialato sigue la expresión (7) (DAVIDOVITS, 1993):

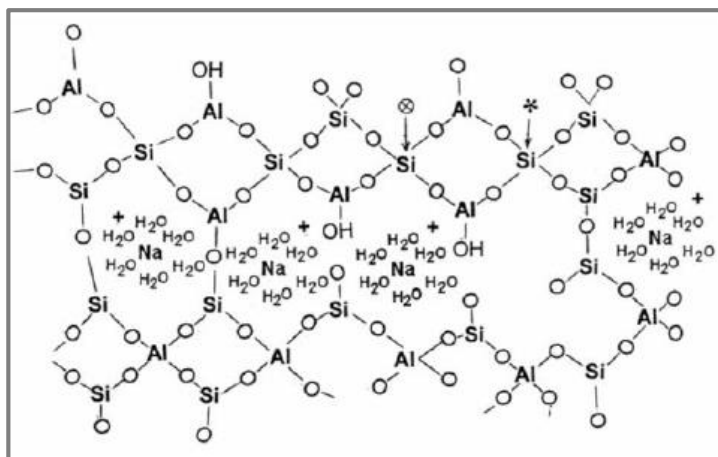


Donde **M** es cualquiera de los cationes mencionados arriba; **n** es el grado de polimerización; **z** que puede ser 1, 2 o 3, determina el tipo de geopolímero resultante, lo cual significa que si z vale 1 la red será del tipo polisialato, si z vale 2, la red será poli (sialato-siloxo) y si z vale 3 la red será poli (sialato-disiloxo); y **w** es el número de moléculas de agua asociadas.

2.2.3.2 Geopolimerización

El proceso geopolimérico involucra reacciones químicas de aluminosilicatos con polisilicatos alcalinos, con el fin de obtener enlaces Si-O-Al. Los polisialatos son generalmente silicatos de sodio o de potasio, que se activan al disolverse en una solución básica, esta solución hidroliza los materiales de partida para crear monómeros inorgánicos (geonómeros) (DAVIDOVITS, 1993). La figura 3 muestra una parte de la red que puede formar un polisialato de sodio.

FIGURA 3. ESTRUCTURA DE UN POLISIALATO DE SODIO



Fuente: BARBOSA V., MACKENZIE K. and THAUMATURGO C. Synthesis and characterisation of materials base on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers.

La geopolimerización depende de la capacidad que posee el ion aluminio para cristalizar, es decir, la capacidad que posee para cambiar su número de coordinación en 6 o 4.

Davidovits *et al.* propusieron tres etapas fundamentales en la geopolimerización, la concentración de la solución activadora, por ende la concentración de los silicatos, la temperatura y el contenido de agua. Estas etapas pueden ocurrir de manera simultánea:

- **Disolución o hidrólisis:** Es el comienzo de la geopolimerización, donde ocurre hidrólisis de H^+ con cationes monovalentes; posteriormente los aluminosilicatos se disuelven, originando así la ruptura de bandas de Si-O-Si o Si-O-Al presentes, seguido de esta ruptura se forman especies reactivas de $Si(OH)_4$ y $Al(OH)_4^-$ (pieza fundamental de la policondensación).
- **Reestructuración:** Los precursores de aluminio poseen movilidad para situarse en un estado termodinámicamente más estable.
- **Policondensación:** Las especies precursoras culminan con la polimerización de Al^{+3} y Si^{+4} , generando como producto secundario H_2O .

2.2.3.3 Efecto de los cationes (Na y K)

El catión Na aumenta la disolución de la fase amorfa, debido a su asociación con el anión monomérico de silicato, mientras que el catión K se cree que mejora el crecimiento de la red de gel debido a su asociación con los aniones más grandes de aluminosilicato (MC CORMICK; BELL and RADKE, 1989). Un comportamiento

similar se presenta con los cationes de metales alcalinos. Van Jaarsveld (1999) demostró que el grado de disolución de aluminio y los precursores de silicio es mayor en los geopolímeros basados en Na que los basados en K.

2.2.3.4 Efecto de la temperatura de curado y tiempo de envejecimiento

Mediante métodos calorimétricos para examinar la activación alcalina de metacaolinita con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 35, 45 y 60 °C Alonso y Palomo (2001) atribuyeron las curvas de calorimetría a la disolución, precipitación de fases de aluminosilicato amorfo y a la formación de fases zeolíticas. También observaron que el aumento en la temperatura de curado aumenta el índice de reacción. Los geopolímeros a base de cenizas volantes también aplican la misma tendencia, a altas temperaturas de curado, tanto la disolución como la policondensación son aceleradas (BAKHAREV, 2005; PALOMO, 2001). La formación de fases zeolíticas, tales como hidroxisodalita y chabazita, son también observadas en las cenizas volantes activadas con soluciones alcalinas a altas temperaturas (BAKHAREV, 2005).

2.3 NORMATIVIDAD AMBIENTAL PARA VERTIMIENTOS

Un material a la intemperie (humedad y aire) puede originar vertimientos con concentraciones de metales que superen los estándares de calidad exigidos por las normas vigentes en cada país, lo que podría poner en riesgo cuerpos de agua aledaños. Para asegurar que no existe riesgo alguno es conveniente regirse por entes ambientales como los mencionados a continuación.

- **Propuesta de resolución 3930:** Con este proyecto de ley, el cual se encuentra en su revisión final, se busca mejorar y aumentar la rigurosidad en los límites permisibles para vertimientos estipulados en el decreto 1594. Cabe resaltar que el decreto vigente hasta la fecha es el (1594/84).
- **Decreto 1594:** Ley aprobada y publicada el 26 de junio de 1984, la cual estipula los límites elementales mínimos permisibles en aguas superficiales, subterráneas y marinas, incluidas las aguas servidas en todo el patrimonio Colombiano.
- **IFC:** *The International Finance*, es una institución creada en 1956 y perteneciente al banco mundial con más de 184 países miembros en todo el mundo.

- **EPA:** Entidad Americana *Environmental Protection Agency*, la cual se encarga de salvaguardar el medio ambiente estadounidense. Por tal motivo reglamentan unos límites permisibles para aguas en general y es tomada como referencia a nivel mundial.

TABLA 2. LÍMITES PERMISIBLES PARA VERTIMIENTOS

LÍMITES PERMISIBLES PARA VERTIMIENTOS [mg / L]				
Elementos	Propuesta 3930	IFC	Decreto 1594	EPA
Aluminio (Al)	3	-	-	5
Arsénico (As)	0,1	0,1	0,5	0,1
Cadmio (Cd)	0,005	0,05	0,1	0,01
Cobalto (Co)	-	-	-	0,05
Cobre (Cu)	0,3	0,3	3	0,2
Cromo (Cr)	0,5	0,1	0,5	0,1
Hierro (Fe)	2	2	-	5
Mercurio (Hg)	0,002	0,002	0,02	-
Magnesio (Mg)	-	-	-	2,5
Manganeso (Mn)	-	-	-	0,2
Molibdeno (Mo)	-	-	-	0,01
Níquel (Ni)	0,5	0,5	2	0,2
Plata (Ag)	0,2	0,2	0,5	5
Plomo (Pb)	-	-	0,5	0,02
Selenio (Se)	0,2	-	0,5	-
Zinc (Zn)	0,5	-	0,5	2

Fuente: SECRETARIA DISTRITAL AMBIENTE. Alcaldía mayor de Bogotá: Concentraciones de referencia para los vertimientos industriales realizados a la red de alcantarillado y de los vertimientos industriales y domésticos efectuados a cuerpos de agua de la ciudad de Bogotá.

2.4 CARACTERIZACIÓN AMBIENTAL Y QUÍMICA

Se realizan con el fin de identificar la composición química (elemental y mineralógica), el potencial de generación de acidez y lixiviación de metales en medio ácido que presenta un material.

2.4.1 Difracción de Rayos X

Mediante el análisis mineralógico por Difracción de Rayos X se determinan las diferentes fases minerales cristalinas.

Este método se basa en la interacción entre los rayos x y la materia cristalina que produce la difracción. Así pues, cuando la radiación incide sobre una estructura cristalina se produce la difracción del haz de luz cuando se cumple ($n \lambda = 2d \sin \theta$), y manteniendo la λ de la radiación incidente y n constante se pueden determinar variaciones en el espacio de planos reticulares, o bien en el ángulo de difracción. Las muestras se toman del material proveniente preparado y se colocan en el porta muestras. La muestra es irradiada con rayos x de una determinada longitud de onda y la muestra y detector giraran simultáneamente cambiando el ángulo, así, a medida que los diferentes planos se ajustan a la ley de *Bragg* se produce la difracción (MANTILLA, 2010).

2.4.2 Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo

La técnica *Coupled Plasma Mass Spectrometry* (ICP), es una variante de las técnicas de análisis por espectrometría de masas que permite realizar un análisis de composición elemental. Las ventajas principales de esta técnica radican en la alta precisión, bajos límites de detección y bajo coste económico, analizando la mayoría de los elementos e isótopos presentes en la tabla periódica (FERNANDEZ, 2014). Es por lo tanto una técnica ideal en el análisis de aguas, lixiviados de rocas y minerales.

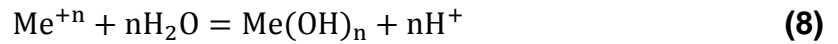
2.4.3 Conteo ácido – base

La prueba *Acid Base Account* (ABA) es un procedimiento estandarizado de tipo estático usado para determinar cualitativamente si una muestra presenta potencial de generación de ácido. El cual se basa en un balance entre los componentes de la muestra potencialmente generadores del ácido y los componentes neutralizantes de ácidos.

Para obtener una adecuada lectura en los resultados de este test se debe tener en cuenta cuatro factores importantes como el pH pasta, el cual indica la condición de acidez que presenta un material en su estado actual, AGP, indicador de la capacidad de un material para generar acidez a través de la oxidación de minerales sulfurados, ANP, indicador de la capacidad de los componentes de un material para neutralizar acidez y NNP, representa el potencial neto de neutralización obtenido con la diferencia entre ANP y AGP (YAÑEZ, 2011).

2.4.3.1 Acidez total

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

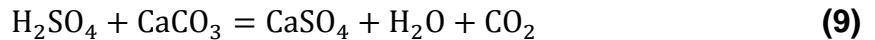


La acidez total teórica puede ser calculada si se conoce el pH y la concentración de cada uno de los cationes que generan acidez. La acidez total sería la suma de la acidez atribuible a los iones H^+ y el potencial de los cationes metálicos (Me^{+n}) al hidrolizarse de acuerdo con lo sugerido en la reacción (8).

Además el valor de la acidez total, es sin duda de interés de cualquier actuación de remediación en una mina, ya que la solución va entregando esta acidez mediante hidrólisis sucesivas (RAMÍREZ, 2012).

2.4.3.2 Deducción de las unidades AGP y ANP

La neutralización del ácido sulfúrico se da por la siguiente reacción:



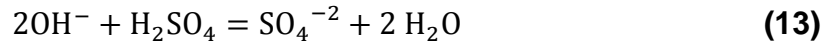
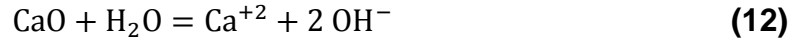
De la ecuación (9) se entiende que una mol de ácido es neutralizado con un mol de carbonato de calcio. Por lo tanto, los dos equivalentes de ácido generados por mol de S^{-2} , se neutralizan con los dos equivalentes de base desprendidos por la reacción de disolución del carbonato. Esto significa que un material que contiene 1% de azufre como sulfuros (10 Kg S^{-2} / tonelada material), tiene un potencial de generación de acidez dado por:

$$\text{AP} = \frac{\text{Kg H}_2\text{SO}_4}{\text{ton de material}} = 10 \text{ Kg S}^{-2} \times \left(\frac{2 \times \text{peso equivalente de H}_2\text{SO}_4}{\text{Peso molecular S}^{-2}} \right) = \frac{10 \times 2 \times \left(\frac{98}{2} \right)}{32} = 30,625 \quad (10)$$

$$\text{AP} = \frac{\text{Kg CaCO}_3}{\text{ton de material}} = 10 \text{ Kg S}^{-2} \times \left(\frac{2 \times \text{peso equivalente de CaCO}_3}{\text{Peso molecular S}^{-2}} \right) = \frac{10 \times 2 \times \left(\frac{100}{2} \right)}{32} = 31,25 \quad (11)$$

Estos valores son factores multiplicadores para determinar por cada % de azufre como sulfuro el potencial de generación de ácido (AGP) en cualquiera de las unidades.

Por otra parte, una mol de CaO consume una mol de ácido de acuerdo con la siguiente expresión:



Lo anterior significa que un material que contiene 1% de CaO (10 Kg CaO / tonelada de material), tiene un potencial de neutralización de ácido dado por:

$$\text{NP} = \frac{\text{Kg H}_2\text{SO}_4}{\text{ton de material}} = 10 \text{ Kg CaO} \times \left(\frac{2 \times \text{peso equivalente de H}_2\text{SO}_4}{\text{Peso molecular CaO}} \right) = \frac{10 \times 2 \times \left(\frac{98}{2}\right)}{56} = 17,5 \quad (14)$$

$$\text{NP} = \frac{\text{Kg CaCO}_3}{\text{ton de material}} = 10 \text{ Kg CaO} \times \left(\frac{2 \times \text{peso equivalente de CaCO}_3}{\text{Peso molecular CaO}} \right) = \frac{10 \times 2 \times \left(\frac{100}{2}\right)}{56} = 17,85 \quad (15)$$

Estos valores son factores multiplicadores para determinar por cada % CaO el potencial de neutralización de ácido (ANP) en cualquiera de las unidades.

TABLA 3. UNIDADES DE ANP Y AGP

AGP		ANP	
H ₂ SO ₄ /ton material	CaCO ₃ /ton material	H ₂ SO ₄ /ton material	CaCO ₃ /ton material
(%S ⁻²) × 30,625	(%S ⁻²) × 31,25	(%CaO) × 17,5	(%CaO) × 17,85
Kg de ácido generado por tonelada de material.	Kg de CaCO ₃ requerido para neutralizar el ácido producido por tonelada de material.	Kg de ácido neutralizado por tonelada de material.	Kg de CaCO ₃ consumidos en la neutralización de ácido por tonelada de material.

Los criterios de evaluación que la técnica utiliza para la obtención de los resultados son los siguientes:

1. El potencial neto de neutralización NNP se define como ANP – AGP, entonces:

TABLA 4. CRITERIOS DE EVALUACIÓN SEGÚN EL VALOR DE NNP

VALOR NNP	CRITERIO
20 < NNP	No presenta potencial de generación acida
-20 < NNP < 20	El potencial de generación acido es incierto
NNP < -20	Presenta potencial de generación acido

2. La relación NPR, está dada por ANP / AGP, entonces:

TABLA 5. CRITERIOS DE EVALUACIÓN SEGÚN EL VALOR DE NPR

VALOR NPR	CRITERIO
NPR < 1	Probablemente genera ácido
1 < NPR < 2	Potencial incierto de generación de ácido
2 < NPR < 4	Bajo potencial de generación de ácido
NPR > 4	Improbable generación de ácido

2.4.4 Procedimiento de lixiviación por precipitación sintética (SPLP)

Es un ensayo estandarizado por la agencia de protección ambiental de Estados Unidos EPA que permite determinar la movilidad de componentes de un material (metales y sulfatos). Las pruebas de lixiviación a corto plazo, entregan datos relativos al rango y concentración de elementos que podrían disolverse y movilizarse en la solución de lixiviación derivada del material al ser expuesto a la precipitación natural o las infiltraciones de agua (HERRERA, 2012).

2.4.5 Celdas Húmedas

Son ensayos que simulan el desgaste y la oxidación de minerales sulfurados en el tiempo (semanas, meses o años), y se realizan para hacer un seguimiento detallado a los hallazgos encontrados en las pruebas de tipo estático, exponiendo la muestra a la humedad y al aire. Normalmente estas pruebas son aceleradas adicionando una mayor cantidad de agua que la que el material estaría expuesto en la realidad, sobre una cantidad conocida de muestra de roca o residuo, de tal forma que periódicamente el lixiviado es colectado y analizado, en términos de pH, metales disueltos y sulfatos.

2.5 RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN

Se define como el esfuerzo máximo que puede soportar un material bajo una carga de aplastamiento. La resistencia a la compresión de un material que falla debido al fracturamiento se puede definir como una propiedad independiente. Sin embargo, la resistencia a la compresión de los materiales que no se rompen en la compresión se define como la cantidad de esfuerzo necesario para deformar el material una cantidad arbitraria. La resistencia a la compresión se calcula dividiendo la carga máxima por el área transversal original de una probeta en un ensayo de compresión. Un material inmovilizado, además de la capacidad de retener los contaminantes, debe cumplir con requisitos de resistencia mecánica a la compresión para disponerse adecuadamente en un relleno sanitario o cuando se desea utilizar para otros usos. En la tabla 6 se muestran los valores normalizados de resistencia a la compresión para elementos de mampostería y otros usos.

TABLA 6. RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN DE ALGUNOS ELEMENTOS ESTRUCTURALES.

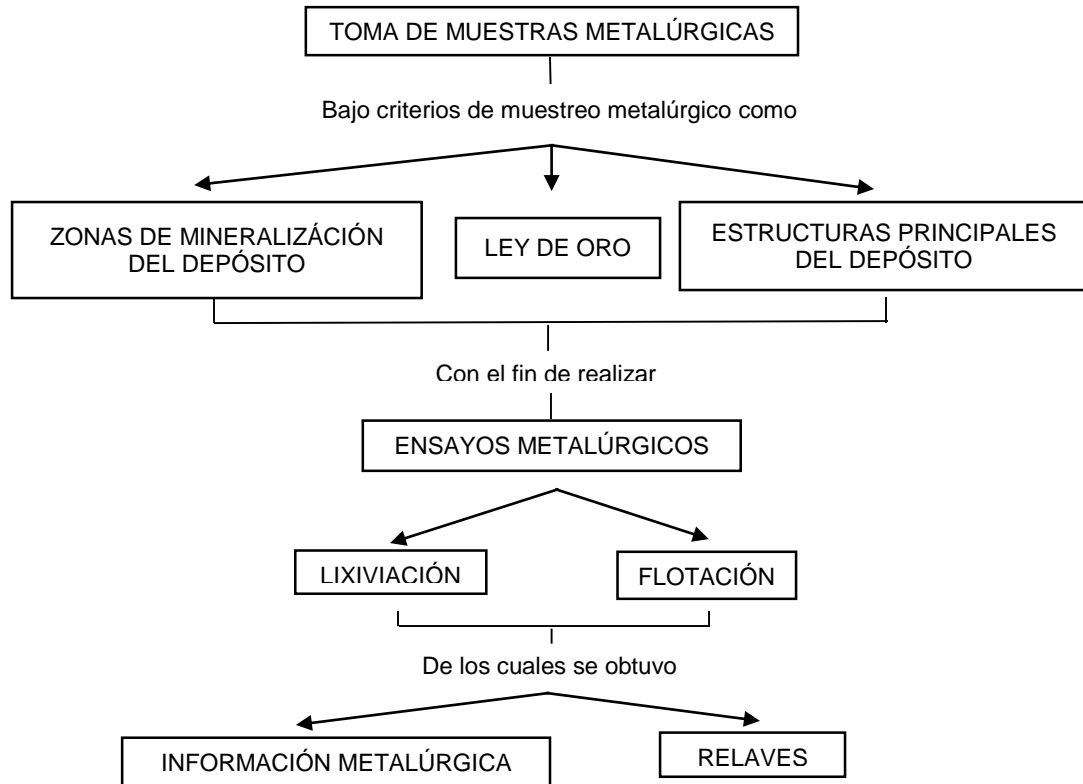
ELEMENTO	RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN [MPa]			NORMA
Bloques	<i>BSC 20</i>	<i>BSC 40</i>	<i>BSC 60</i>	NTC 5324 - 04
	2	4	6	
Adoquines	3.2 – 4.8			NTC 2017 - 04
Backfill	0,90 - 1			Pruebas Eco Oro

Fuente: INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN, ICONTEC. Ingeniería civil y arquitectura. Adoquines de concreto para pavimentos, NTC 2017-04 y Bloques de suelo cemento para muros y divisiones, NTC 5324-04.

3 METODOLOGÍA

3.1 MUESTREO

FIGURA 4. PROCESO DE MUESTREO Y REPRESENTATIVIDAD DE MUESTRAS DE RELAVE



La toma de muestras para realizar los ensayos (a nivel de laboratorio) metalúrgicos de flotación de minerales auríferos por la empresa Eco Oro, fueron obtenidos a partir de núcleos de perforación extraídos del yacimiento. Las muestras fueron seleccionadas en función de criterios en cuanto a zonas de mineralización, estructuras principales del depósito, la ley de oro, entre otros, con ellas se realizaron ensayos tanto de lixiviación como de flotación, de los cuales se obtuvo por una parte información metalúrgica y por otra los relaves. Para el presente proyecto se trabajó con los relaves provenientes de los ensayos de flotación, que a su vez fueron homogeneizados por zonas para su caracterización, pero para el cumplimiento de los objetivos de este proyecto se compositaron, homogeneizaron y muestrearon mediante cono y cuarteo asegurando la representatividad de las muestras.

3.1.1 Descripción geológica de las zonas

Zona 1: Gneis de Bucaramanga (WARD et al., 1973), el cual consiste de zonas sucesivas de gneises pelíticos y hornbléndicos con pequeños cuerpos de ortoneis relacionados con grandes zonas de migmatitas asociadas con delgadas capas de gneis hornbléndico y anfibolitas (WARD et al., 1973; EVANS, 1976; MENDOZA, 1976; MENDOZA y JARAMILLO, 1975; 1979; POLANIA, 1980; FELDER et al., 2005; DÍAZ y GUERRERO, 2006; PARRA y ALFONSO, 2008), con relaciones estructurales complejas (HORNER, 2005).

Zona 2: Además del Gneis de Bucaramanga (anteriormente descrito) se observan leucogranitos de moscovita – biotita, que corresponden a leucogranitos de color blanco grisáceo pálido y tamaño de grano fino a medio con moscovita y biotita, inferidos como alaskita-I (MANTILLA et al., 2012b), y denominados como alaskita (EVANS, 1976). Esta unidad ha sido clasificada composicionalmente con variaciones de facies ígneas entre granodiorita y granito (EVANS, 1976), e intruye a las migmatitas del Gneis de Bucaramanga a manera de diques y stocks de superficies menores a 3 Km². Composicionalmente se encuentran constituidos por cuarzo + plagioclasa + feldespato alcalino + biotita + hornblenda + moscovita + apatito + clinozoicita + granate + minerales opacos (magnetita) + pirita + esfena + circón. Como minerales de alteración se reporta la presencia de sericita, clorita y hematita (EVANS, 1976; DÍAZ y GUERRERO, 2006). En algunos sectores es común la presencia de textura micrográfica.

Zona 3: En esta zona se encuentran el Gneis de Bucaramanga, leucogranitos de moscovita - biotita y la Metadiorita foliada de Veta de Barro, que corresponde a rocas de composición diorítica a gabrítica con metamorfismo sobrepuesto, dispuestas de forma alargada (DÍAZ y GUERRERO, 2006), con contactos discordantes que cortan localmente la foliación del Gneis de Bucaramanga y están afectadas por una foliación regional subparalela a la foliación del gneis (MANTILLA et al., 2012a). Esta roca consiste mineralógicamente de anfíboles + plagioclasa + cuarzo + feldespato alcalino + biotita + minerales opacos (magnetita? – titanomagnetita?) + circón ± epidota, con textura granoblástica con desarrollo de puntos triples. Se encuentra aflorando en la intersección entre la vía que conduce a Veta de Barro y la Quebrada el Pozo.

Zona 4: En esta zona se encuentran el Gneis de Bucaramanga y el Leucogranito de Los Laches, que corresponde a un granitoide de color blanco grisáceo pálido a rosado, clasificado composicionalmente como tonalita (DÍAZ y GUERRERO, 2006; PARRA y ALFONSO, 2008). Este cuerpo ha sido incluido dentro de los cuerpos definidos como alaskita-I (MANTILLA et al., 2012b), y denominados como alaskita (EVANS, 1976). Esta unidad se encuentra constituida por cuarzo + plagioclasa + moscovita + minerales opacos ± epidota, en arreglos poliminerálicos con textura fanerítica alotriomórfica inequigranular de tamaño de grano fino a medio, con evidencias de cataclasis y desarrollo de foliación por sectores. Este cuerpo presenta una intensa alteración en la que las plagioclasas se encuentran alteradas a sericita. Se encuentra aflorando en los sectores de Los Laches, la Quebrada Páez, Nueva Alta y cerca a Veta de Barro. Este cuerpo intruye gneises biotíticos – hornbléndicos y migmatitas del Gneis de Bucaramanga, a manera de contactos netos tajantes discordantes a la foliación del gneis.

3.1.1.1 Ambiente Estructural

El ambiente estructural de la zona corresponde a un desplazamiento de dilatación (*dilational jog*) asociado con un salto de las fallas de rumbo Angostura y Móngora (Romeral-Cucutilla) con cinemática lateral derecha, relacionadas al trend estructural de La Baja (HORNER, 2005; FELDER et al., 2005; LÓPEZ et al., 2013a, b). Por otro lado, el área está localizada exactamente en la intersección entre lineamientos con tendencias al noroccidente y nororiente asociadas a escala regional con el Sistema de Fallas de Bucaramanga con cinemática inversa lateral izquierda y el Sistema de Fallas de rumbo de Boconó con cinemática lateral derecha respectivamente.

3.1.1.2 Alteraciones

Las alteraciones presentes son evidenciadas principalmente por cuatro asociaciones minerales (MANTILLA et al., 2012c; López et al., 2013), compuestas por: 1: cuarzo-sericita-pirita asociada con venas de cuarzo-pirita, referidas como alteración fílica o a sericita; 2: alunita-cuarzo ± arcillas (caolinita) en una zona de núcleo, la cual grada lateralmente a illita-caolinita-montmorillonita; 3: natroalunita-cuarzo en venas con halos argílicos estrechos débilmente desarrollados donde los minerales son de tamaño de grano fino; 4: oxidación de sulfuros, lixiviados que

sugieren alteración supergénica y formación de minerales secundarios de Cu y enriquecimiento local supérgeno de Ag.

3.2 CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA Y AMBIENTAL DE LA MATERIA PRIMA

Los relaves, las cenizas volantes productos de la combustión del carbón y el cemento portland ordinario fueron caracterizados química y ambientalmente en laboratorios certificados por la EPA (*Environmental Protection Agency*) y por entidades ambientales colombianas. Algunas caracterizaciones fueron hechas por las entidades productoras de las materias primas.

3.2.1 Relaves de flotación

Las pruebas ABA, SPLP, ICP, DRX y Celdas Húmedas se realizaron a muestras de relave por zonas de mineralización designadas como zona 1, zona 2, zona 3 y zona 4. Por medio de estas se analizó las condiciones de generación de acidez, concentración de metales disueltos, composición elemental y mineralógica y el comportamiento del pH, sulfatos, alcalinidad y acidez en función del tiempo.

Los relaves pertenecen a la etapa Rougher (primera etapa en el proceso de flotación). Este material fue conminuido (triturado y molido) a un p80 de 106 micras, clasificándose como limos según la escala granulométrica y con un porcentaje de humedad del 20%.

3.2.2 Cenizas volantes

Material que se produce durante la combustión del carbón. Esta es una etapa del proceso de generación de energía en la empresa TERMOTASAJERO ubicada en la ciudad de Cúcuta, quienes suministraron el material para este proyecto y a su vez el análisis de composición de elementos mayores y menores presentes en las cenizas, a través de la técnica ICP según la norma ASTM D6349 y el análisis de fusibilidad en cenizas bajo una atmósfera oxidante.

3.2.3 Cemento

El cemento portland ordinario tipo I utilizado es producido por la empresa Cemex quienes caracterizaron el cemento mediante una Difracción de Rayos X, para analizar el porcentaje de óxidos presentes.

3.3 PRUEBAS DE VARIABILIDAD COMPOSICIONAL Y COMPORTAMIENTO MECÁNICO

La viabilidad de la técnica Estabilización/Solidificación se evaluó mediante dos procesos diferentes: basado en cemento y basado en geopolimerización, por lo tanto se realizaron pruebas de variabilidad composicional que proporcionó las condiciones óptimas para obtener excelentes resultados y el comportamiento mecánico se analizó con probetas según la norma ASTM C 109M “Método de prueba estándar para la Resistencia a la Compresión de Morteros de Cemento Hidráulico” y se sometieron a cargas de compresión con el equipo mostrado en la figura 5.

FIGURA 5. MÁQUINA UNIVERSAL DE ENSAYOS MARCA TREBEL



3.3.1 Técnica basada en cemento

Con el fin de analizar el comportamiento de resistencia a la compresión, se varió la relación relave/cemento (tabla 7).

Para la elaboración de las probetas primero se pesó el relave en cantidades iguales de cada zona y el cemento, se mezcló hasta homogeneizar y se adicionó la cantidad de agua necesaria, por último se vertió la mezcla en los moldes, figura 6. Estas

después de 24 horas al aire se desmoldaron para su curado al aire durante siete días, eligiéndose éste por ser el tiempo mínimo para el curado del cemento, obviando que se obtendrían mejores resultado al aumentar los días. Las diez probetas curadas (figura 7) se sometieron a la prueba de compresión y se estudió el comportamiento, teniendo en cuenta la relación 5:1 (relave/aglomerante) exigida por la norma NTC 5324 para bloques, ya que son los valores de resistencia exigidos más altos dentro de las alternativas de uso analizadas.

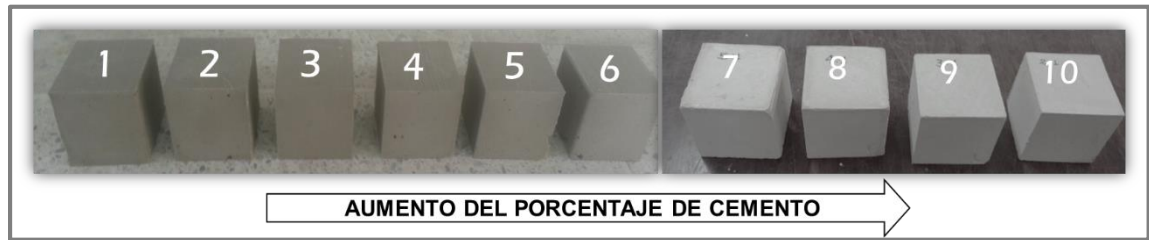
TABLA 7. VARIACIÓN PORCENTUAL DE RELAVE/CEMENTO, DISEÑO DE MEZCLAS

PROBETA	RELAVE [%]	CEMENTO [%]	RELAVE [g]	CEMENTO [g]	CANTIDAD DE RELAVE POR ZONA [g]	AGUA [mL]
1	92	8	184	16	46	75
2	91	9	182	18	45,5	75
3	90	10	180	20	45	75
4	89	11	178	22	44,5	75
5	88	12	176	24	44	75
6	87	13	174	26	43,5	75
7	83	17	166	34	41,5	75
8	80	20	160	40	40	90
9	75	25	150	50	37,5	90
10	67	33	134	66	33,5	80

FIGURA 6. PROCEDIMIENTO PARA ELABORACIÓN DE PROBETAS RELAVE-CEMENTO



FIGURA 7. PROBETAS RELAVE – CEMENTO



3.3.2 Técnica basada en ceniza

Para garantizar la reacción de geopolimerización se tuvo en cuenta: el beneficio de cenizas volantes, concentración de solución alcalina, proporción de solución alcalina y temperatura. Por lo tanto en primer lugar se realizó el beneficio de cenizas volantes a través de un tamizado hasta llegar a una granulometría de 53 micras (tamiz número 270) con una serie de tamices número 80, 100, 140, 200 y 270, y una separación magnética (figura 8) con el fin de eliminar las fases cristalinas y aumentar la fase amorfa presente en las cenizas, esto proporcionaría un aumento en la disolución de las cenizas volantes y en su reactividad.

FIGURA 8. EQUIPOS PARA EL BENEFICIO DE CENIZAS VOLANTES



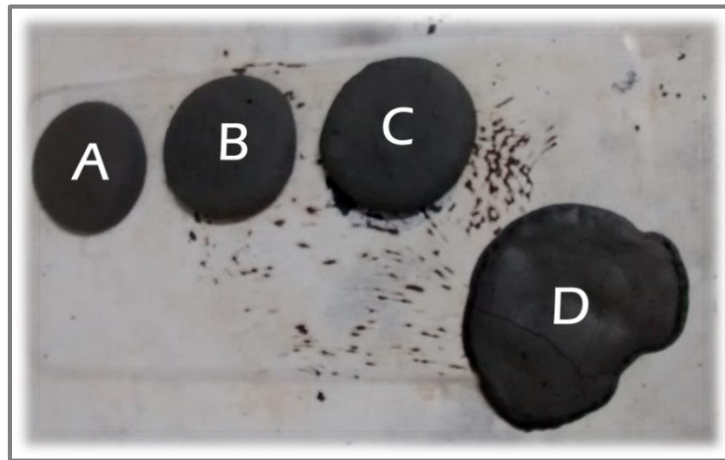
Posteriormente se realizaron pruebas de variación de la solución alcalina modificando las proporciones de hidróxido de sodio y silicato de sodio mezclado con cenizas (tabla 8) hasta obtener la relación que permitió manipular mejor las mezclas y presentó buena consistencia, figura 9. La concentración molar de hidróxido de sodio se eligió teniendo en cuenta trabajos realizados anteriormente y basado en la literatura donde se afirma que el rango de concentración está entre 8 y 14 M. La

temperatura fue un factor que se definió al observar el comportamiento de las mezclas a medida que se analizaba la proporción de solución alcalina.

TABLA 8. VARIACIÓN DE LA RELACIÓN NaOH Y NaSiO₃ (SOLUCIÓN ALCALINA).

Mezcla	% NaOH	% NaSiO₃	NaOH [mL]	NaSiO₃ [mL]
A	65	35	2.6	1.4
B	70	30	2.8	1.2
C	75	25	3.0	1.0
D	80	20	3.2	0.8

FIGURA 9. INSPECCIÓN VISUAL DE CONSISTENCIA



Una vez realizadas las pruebas mencionadas se estipularon los parámetros de concentración molar, relación de compuestos de solución alcalina y temperatura (tabla 9) necesario para realizar las probetas de relave-ceniza-solución alcalina activadora.

TABLA 9. PARÁMETROS ESTABLECIDOS PARA LAS PROBETAS DE GEOPOLIMERO

Relación porcentual NaOH : NaSiO₃	70% : 30%
Concentración NaOH	12 M
Temperatura	55 °C

El análisis del comportamiento de resistencia a la compresión, se hizo mediante la variación de la relación relave/ceniza, tabla 10. En la elaboración de las probetas primero se pesó el relave en cantidades iguales de cada zona y la ceniza, se mezcló hasta homogeneizar y se adicionó la cantidad de solución activadora necesaria, se vertió la mezcla en los moldes y se llevaron a la estufa a una temperatura de 55 °C por 24 horas, figura 10. Al cabo de este tiempo se desmoldaron para su curado al aire durante siete días. Las once probetas curadas (figura 11) se someten a la prueba de compresión, la probeta con 100% de relave se deterioró completamente ya que no tomó consistencia alguno debido a la ausencia de cenizas. Igualmente que para las de cemento se estudió el comportamiento de resistencia basados en la relación 5:1 según la norma para bloques.

TABLA 10. VARIACIÓN PORCENTUAL DE RELAVE/CENIZA, DISEÑO DE MEZCLA.

PROBETA	RELAVE [%]	CENIZA [%]	RELAVE [g]	CENIZA [g]	SOLUCION ACTIVADORA [mL]
1	100	0	200	0	65
2	90	10	171	19	60
3	80	20	152	38	65
4	70	30	129,5	55.5	65
5	60	40	114	76	65
6	50	50	90	90	70
7	40	60	68	102	55
8	30	70	49.5	115.5	65
9	20	80	33	132	90
10	10	90	16	144	100
11	0	100	0	150	100

FIGURA 10. PROCEDIMIENTO PARA ELABORACIÓN DE PROBETAS RELAVE-CENIZA

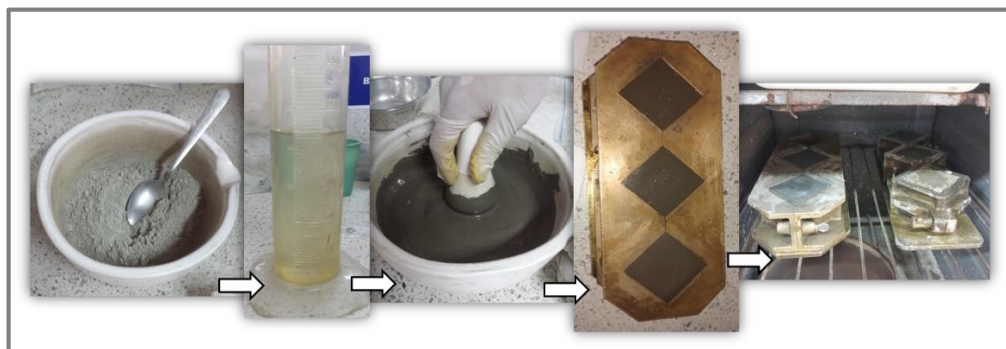


FIGURA 11. PROBETAS RELAVE – CENIZA



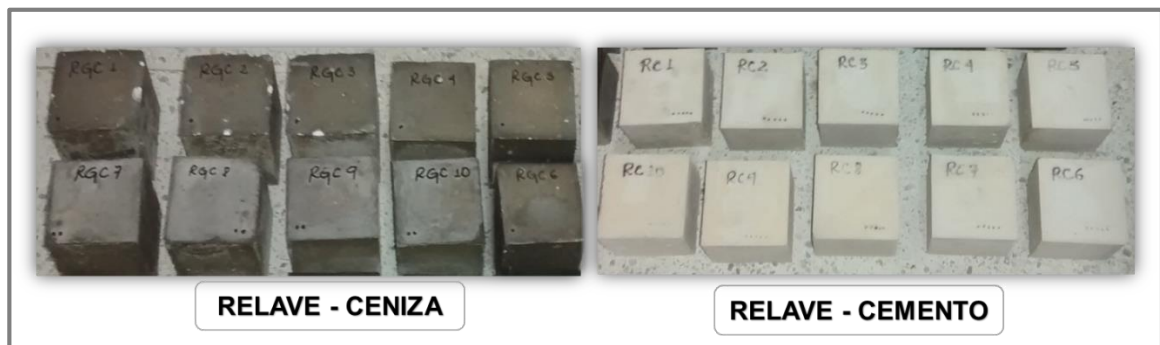
3.4 ANÁLISIS TEÓRICO DE ESTABILIZACIÓN QUÍMICA: ESTÁTICA

La estabilización química es un aspecto importante en el tratamiento de los relaves, por lo tanto, además de la resistencia, se analizó el potencial de generación de acidez de cada una de las mezclas a partir del desarrollo de un modelo conceptual de acidificación. Esto permitió analizar si las mezclas requerían o no la adición de carbonato de calcio o cal como agente neutralizante para confirmar que no existiera generación de acidez.

3.5 PRUEBAS DE OPTIMIZACIÓN

Al fijar los parámetros y la relación relave/aglomerante para cada proceso analizado, así como teniendo en cuenta los requerimientos para la estabilización química que proporcionó el modelo conceptual, se realizaron diez probetas (figura 12) en idénticas condiciones de composición y aplicando la estabilización química teórica según el modelo, con el objetivo de analizar su comportamiento mecánico mediante prueba de resistencia a la compresión y análisis ambientales y químicos mediante pruebas ABA, ICP y Celdas Húmedas de las nuevas mezclas.

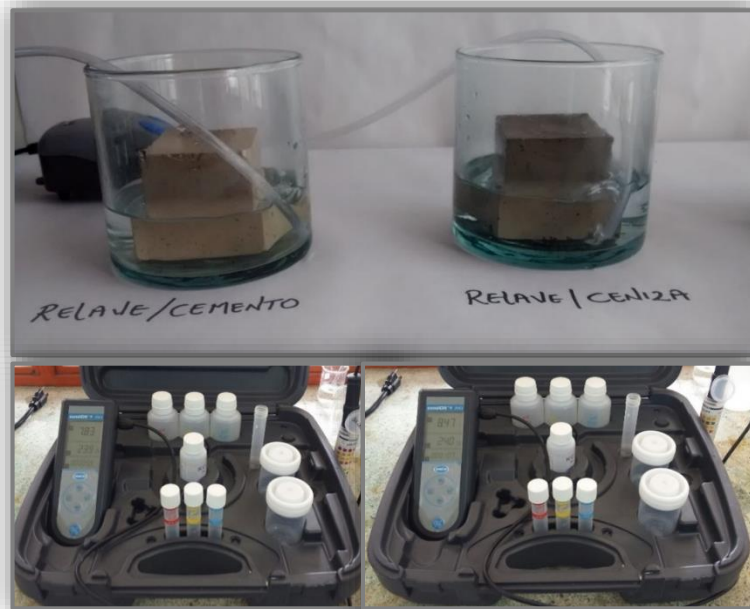
FIGURA 12. PROBETAS DE OPTIMIZACIÓN



3.6 ANÁLISIS TEÓRICO DE ESTABILIZACIÓN QUÍMICA: DINÁMICA

Para analizar el comportamiento del pH en función del tiempo, se sometió una probeta de cada proceso en condiciones de humedad (cambio diario de agua) y aireación constante y se tomó el pH diariamente durante veinte semanas, figura 13.

FIGURA 13. PROBETAS SOMETIDAS A HUMEDAD Y AIREACIÓN



3.7 ANÁLISIS DE RESULTADOS MECÁNICOS Y AMBIENTALES FINALES

La etapa final consistió en realizar el análisis mecánico de las mezclas mediante la prueba de resistencia de compresión, característica que permitió analizar las alternativas de uso (en la industria de la construcción y usos mineros) del material obtenido basado en las exigencias normativas. El análisis ambiental se realizó a partir de los resultados obtenidos de los test ABA, ICP y Celdas Húmedas que dieron información sobre las condiciones del material obtenido.

4 RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS INICIAL

El relave como material principal, el cemento portland ordinario tipo I y las cenizas volantes fueron caracterizados mediante diferentes técnicas.

4.1.1 Relaves de flotación

Las fases cristalinas o especies mineralógicas que componen el relave se observan en la tabla 11. Estos resultados se obtienen a partir de difractogramas (anexo A, B, C y D) que arrojó la prueba de Difracción de Rayos X por cada zona de mineralización.

TABLA 11. RESULTADOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL RELAVE POR ZONA DE MINERALIZACIÓN

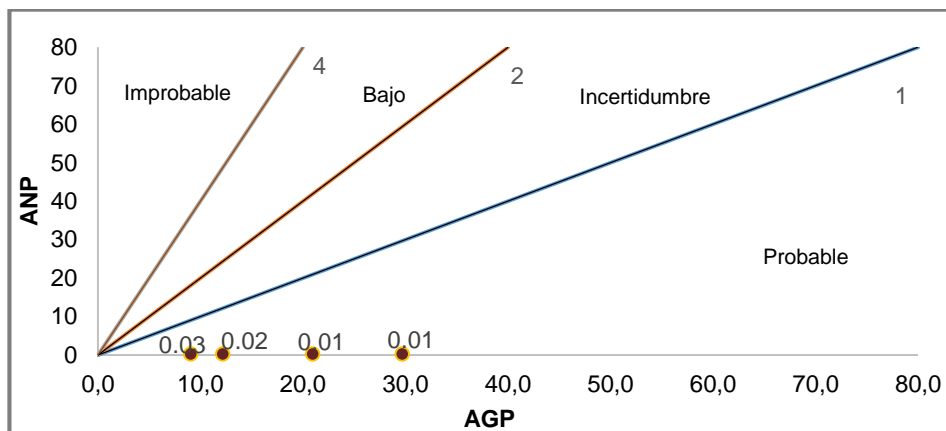
NOMBRE DEL MINERAL	FÓRMULA QUÍMICA	ZONA 1	ZONA 2	ZONA 3	ZONA 4
Cuarzo	SiO ₂	52	55	58	66
Feldespato-K	KAISi ₃ O ₈	<5	<5	<3	--
Mica/Illita	(K, Na, Ca) (Al, Mg, Fe) ₂ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH, F) ₁₂	31	36	33	5
Clorita	(Mg, Fe, Al) ₈ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH)	<3	--	<2	--
Alunita	(K, Na)Al ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	5	<2	6	26
Jarosita	(K, Na, H ₃ O) Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	<3	--	<2	--
Pirita	FeS ₂	<1	<1	--	--
Indefinido	?	<5	<5	<5	<5

El relave está en su mayoría compuesto de sílice (SiO₂) con un porcentaje mayor al 50% para cada una de las zonas. La fase pirita en las zonas 3 y 4 está por debajo del límite de detección y en las zonas 1 y 2 tienen valores menores a la unidad en porcentaje (>1%). Sin embargo, el azufre como sulfuro aportado por esta fase es el principal responsable de generar acidez como producto de su oxidación química cuando son expuestos al ambiente (agua, oxígeno y bacterias). Este hecho fue demostrado al realizar el ensayo ABA. La tabla 12 y la figura 14 muestran los resultados de la prueba, indicando que el relave se encuentra en el rango donde el NPR es inferior a la unidad y el NNP es negativo, es decir, la generación de acidez es probable.

TABLA 12. RESULTADOS DE PRUEBA ESTÁTICA, ABA.

Compósito Nombre	Pasta pH	Azufre, Porcentaje en peso (como S)					AGP	ANP	NNP	Relación
		Total	SO4	Pirítico S ⁼	No -Ext S	No-Iden S				
ZONA 1	6.90	1.27	0.18	0.67	0.42	1.09	20,9	<0.3	-20,9	<0.01
ZONA 2	6.91	0.59	0.26	0.29	0.04	0.33	9,1	<0.3	-9,1	<0.03
ZONA 3	6.89	0.84	0.20	0.39	0.24	0.63	12,2	<0.3	-12,2	<0.02
ZONA 4	5.99	3.44	0.50	0.95	1.99	2.94	29,7	<0.3	-29,7	<0.01

FIGURA 14. REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LA PRUEBA ABA



Por otra parte la caracterización elemental hecha por el ensayo ICP analizó los miligramos de algunos elementos por kilogramo de relave (anexo E). Este relave se caracteriza por tener cantidades de aluminio, hierro y potasio con valores aproximados de 56975, 15125 y 27725 [mg/Kg] respectivamente. El azufre total presente en el material por zonas está en un promedio de 14975 mg por Kg.

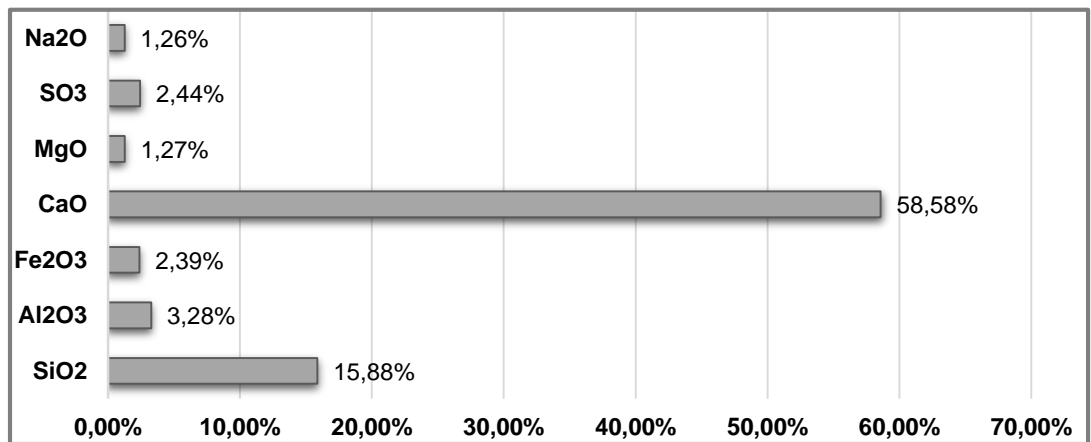
La prueba SPLP mostró la concentración en mg/L de algunos elementos que resultan como producto de lixiviación de los relaves en cada zona (anexo F). Este hecho va ligado a la generación de acidez de los mismos, ya que como es sabido a bajos pHs algunos metales son disueltos.

El análisis periódico del lixiviado proveniente de la prueba de celdas húmedas, reveló el comportamiento del pH, alcalinidad, acidez y sulfatos presentes en las muestras de relave al cabo de veinte semanas (anexo G). Es notable que el pH disminuyó conforme pasaron las semanas y a su vez la acidez aumentó en concordancia con los hallazgos de las pruebas de tipo estático. La tendencia de las muestras a acidificar resulta del azufre pirítico que como consecuencia trae la lixiviación de metales y probable perjuicio a los vertimientos.

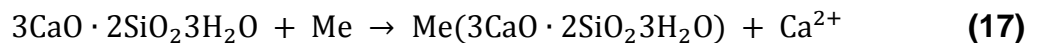
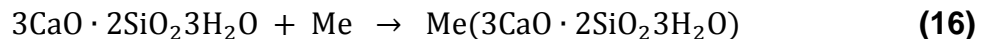
4.1.2 Cemento portland tipo I

El porcentaje de óxidos presentes en el cemento utilizado se observa en la figura 15. El óxido de calcio compone el 58,58% del total de óxidos, seguido por el óxido de silicio y óxido de aluminio. El CaO es el principal influyente en la estabilización química, actuó como agente neutralizante al formar con la sílice y la alúmina las fases principales del cemento, las cuales al reaccionar con el agua dieron origen a los silicatos cálcicos hidratados, responsables de la adición o sustitución de cationes necesarias para que ocurra una inertización química e inmovilización de los posibles componentes peligrosos del relave.

FIGURA 15. PORCENTAJE DE ÓXIDOS EN EL CEMENTO



La inmovilización de iones (Me) según las reacciones de sustitución o adición por los silicatos cálcicos hidratados se da así:



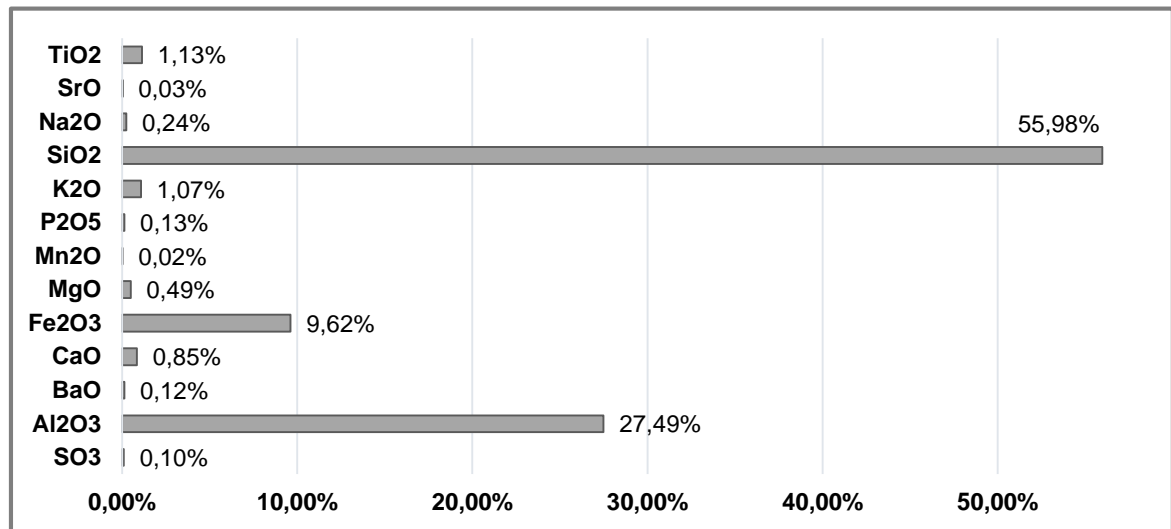
Pero además de las reacciones químicas, los silicatos cálcicos hidratados poseen poros que adsorben o encapsulan físicamente los iones.

4.1.3 Cenizas volantes.

La geopolimerización requiere que las cenizas sean ricas en alúmina y sílice para lograr ser activadas por el NaOH-NaSiO₃ y se forme la red polimérica responsable de la encapsulación de los componentes peligrosos que puedan existir en el relave. En la figura 16 se nota la composición elemental como resultado del ensayo ICP,

en su mayoría están compuestas por sílice (SiO_2) con un porcentaje en peso de 55.89% y alúmina (Al_2O_3) con 27.49%, óxido de hierro de (Fe_2O_3) en un 9,62% y además cuenta con una cantidad de 0.85% de óxido de calcio (CaO).

FIGURA 16. CARACTERIZACIÓN CENIZAS VOLANTES.



4.2 VARIABILIDAD COMPOSICIONAL Y COMPORTAMIENTO MECÁNICO

La resistencia que puede soportar un ladrillo macizo está determinada por la norma NTC 5324, y sus valores en MPa varían entre 2 y 6 para una relación arena/cemento de 5:1 (tabla 13). Las mezclas obtenidas deben soportar cargas que estén entre el rango de resistencia o superior a este, ya que el objetivo además de inmovilizar el relave es que cumpla con requisitos de resistencia mecánica a compresión para hacer uso de ellos, lo cual es responsabilidad del agente aglomerante.

La cantidad conveniente de cemento o ceniza en la mezcla y solución alcalina o agua según sea el proceso, se encontró gracias a las pruebas de variabilidad.

TABLA 13. RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN DE LADRILLOS MACIZOS

	BSC 20 [MPa]	BSC 40 [MPa]	BSC 60 [MPa]
Seca	2	4	6
Húmeda	1	2	3

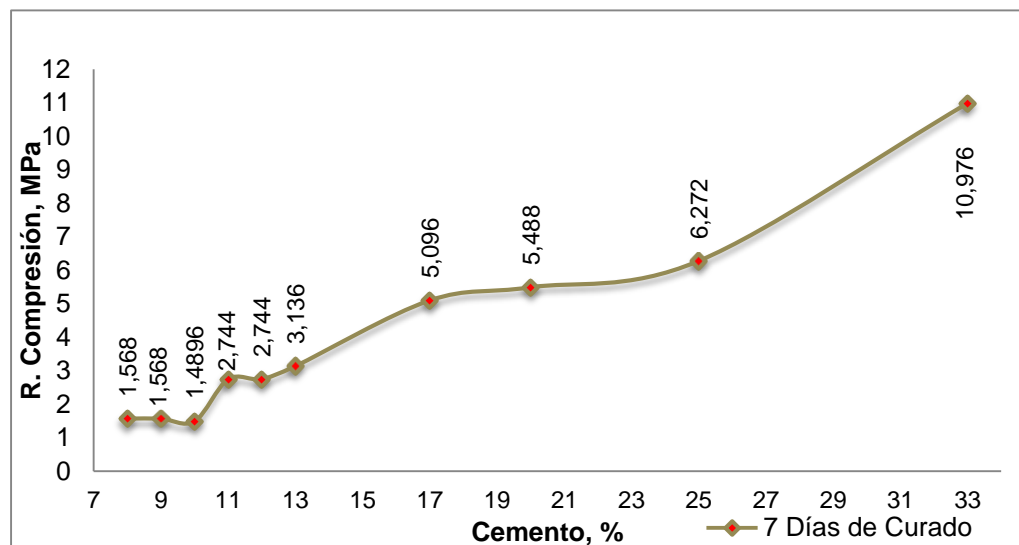
Los resultados para las mezclas con cemento vistos en la tabla 14 y representados en la figura 17 indican que proporcional al aumento en la cantidad de cemento se

incrementó la resistencia, como era de esperarse, pero entre las mezclas 4 y 9 se alcanzó resistencias entre 2 y 6 MPa al soportar cargas entre 700 y 1600 Kg-f. La relación 5:1 equivale en porcentaje a 83,33%:16,66% y según el comportamiento de las mezclas esta relación da valores de resistencia que están dentro del rango exigido por la norma mencionada.

TABLA 14. RESULTADOS DE RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN, TÉCNICA BASADO EN CEMENTO

PROBETA	RELAVE [%]	CEMENTO [%]	CARGA [Kg-f]	RESISTENCIA A LA COMPRESION [MPa]
1	92	8	400	1,568
2	91	2	400	1,568
3	90	4	380	1,4896
4	89	5	700	2,744
5	88	7	700	2,744
6	87	8	800	3,136
7	83	17	1300	5,096
8	80	20	1400	5,488
9	75	25	1600	6,272
10	67	33	2800	10,976

FIGURA 17. RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN EN FUNCIÓN DEL PORCENTAJE DE CEMENTO PARA LAS PROBETAS DE RELAVE – CEMENTO



Durante la preparación de las mezclas para la técnica de geopolimerización, el beneficio de las cenizas, la relación de solución alcalina y la temperatura fueron parámetros fijos. Para este caso, la resistencia (tabla 15, figura 18) aumentó paralelo a la cantidad de cenizas hasta alcanzar un valor de 1,96 MPa y posteriormente

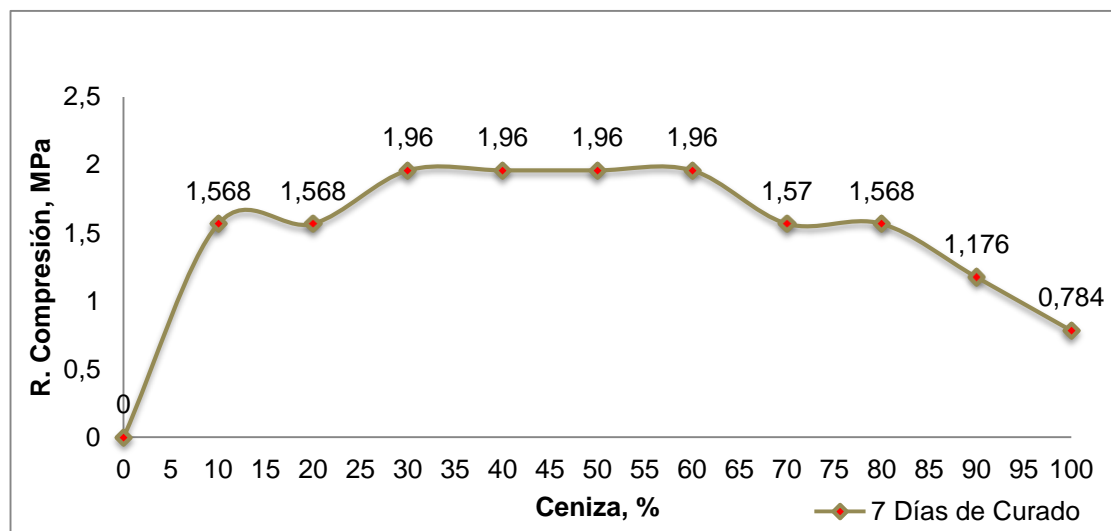
disminuye hasta llegar a un valor de 0,784 MPa (no se alcanzó los valores exigidos por la norma). Este comportamiento se debe a la granulometría tanto de la ceniza como del relave, porque a menor diferencia granulométrica hay menor compactación y por tanto menor resistencia.

Según los resultados de resistencia, la relación 5:1 tendrá un valor 1,568 MPa que no está dentro del rango de la norma referida, pero para ello se analizó la posibilidad de adicionar una cantidad de cemento que aumentaría la resistencia y aportaría a la inertización de la mezcla.

TABLA 15. RESULTADOS DE RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN, TÉCNICA BASADO EN CENIZA

PROBETA	RELAVE [%]	CENIZA [%]	CARGA [Kg-f]	RESISTENCIA A LA COMPRESION [MPa]
1	100	0	0	0
2	90	10	400	1,568
3	80	20	400	1,568
4	70	30	500	1,96
5	60	40	500	1,96
6	50	50	500	1,96
7	40	60	500	1,96
8	30	70	400	1,57
9	20	80	400	1,568
10	10	90	300	1,176
11	0	100	200	0,784

FIGURA 18. RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN EN FUNCIÓN DEL PORCENTAJE DE CEMENTO PARA LAS PROBETAS DE RELAVE – CENIZA



4.3 PRUEBAS DE OPTIMIZACIÓN DE ESTABILIZACIÓN Y RESISTENCIA MECÁNICA

Entre las técnicas de estabilización/solidificación, la primera es fundamental para la evaluación ambiental de un material. Por consiguiente, para mejorar las condiciones de mezcla de cada proceso en miras de obtener excelentes resultados de inertización, se desarrolló un modelo conceptual estacionario de acidificación, para evaluar las condiciones ambientales finales de las mezclas.

4.3.1 Modelo conceptual estacionario

El modelo facilitó los cálculos y análisis del potencial neto de neutralización de los diseños de mezcla. Por medio de éste fue posible obtener información acerca del potencial de generación de acidez y potencial de neutralización del material.

El modelo se basó en las ecuaciones de AGP, ANP, NNP y NPR deducidas por las reacciones de neutralización de ácido sulfúrico y consumo de CaO de una mol de ácido. A continuación se desarrolla un ejemplo que explica los cálculos del modelo, basados en un compósito (mezcla de relaves por zonas en la misma cantidad) donde la relación relave/aglomerante es de 5:1 (100 g de relave y 20 g de cemento) y el %S⁻² de cada zona está dado por el test ABA.

$$AGP = \%S^{-2} \times 31.25$$

$$\%S^{-2} = 0.67 + 0.29 + 0.95 + 0.39 = 0.575 \%S^{-2}$$

$$g S^{-2} = 100g \times 0.00575 = 0.575 gS^{-2}$$

$$AGP = 0.575 \times 31.25 = 17.969 \frac{KgCaCO_3}{Ton}$$

$$20 \text{ g cemento} \times 0.5858 (\%CaO \text{ del cemento}) = \mathbf{11.716 \text{ g CaO adicionados}}$$

$$\%CaO \text{ en la mezcla} = \frac{11.716}{120 \text{ g}} \times 100\% = 9.7633 \%CaO$$

$$ANP = 9.7633 \times 17.85 = 172.771 \frac{KgCaCO_3}{Ton}$$

$$NNP = ANP - AGP \quad (18)$$

$$NNP = 172.771 - 17.969 = 154.802$$

El NNP indica que esta mezcla no presenta generación de acidez, pero de acuerdo con la ecuación 18, para que el potencial neto de neutralización NNP sea igual a 20 como mínimo, para estar en un rango de no generación de acidez, es necesario que el potencial de neutralización ANP se igual a 38 Kg CaCO₃/Ton, ya que el potencial de generación de acidez AGP de la mezcla es aproximadamente 18 KgCaCO₃/Ton.

$$120 \text{ g de mezcla} \times \frac{1 \text{ Ton}}{1 \times 10^6 \text{ g}} = 0.00012 \text{ Ton}$$

$$38 \frac{\text{KgCaCO}_3}{\text{Ton}} \times 0.00012 \text{ Ton} = 0.00456 \text{ KgCaCO}_3$$

$$0.00456 \text{ KgCaCO}_3 \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ Kg}} \times \frac{56 \text{ gCaO}}{100 \text{ gCaCO}_3} = \mathbf{2.5536 \text{ gCaO requeridos}}$$

$$\text{g de cemento necesarios} = \frac{2.5536 \text{ gCaO}}{0.5858} = \mathbf{4.359 \text{ g de cemento}}$$

Según lo anterior, la cantidad de CaO adicionada excede la cantidad necesaria para neutralizar, de ahí el alto valor del NNP de la mezcla del ejemplo, sin embargo este exceso asegura la inertización. Cuando la cantidad de CaO está por debajo de lo necesario para neutralizar, el modelo lo evidencia y además indica la cantidad que se requiere adicionar para estar en un rango donde la generación de acidez es improbable.

Este análisis se realizó para la mezcla relave/cemento (5:1) y resultó que el NNP es de 160,478 y el NPR de 9,931, por lo tanto no presenta generación de acidez, anexo H.

Este mismo análisis se hizo para mezcla de relave/ceniza (5:1) y resultó un NNP igual a -15,441 y el NPR 0,141. Por lo tanto el modelo indica que se está en un rango de generación de ácido incierto y es necesario adicionar 7,158 gramos de cemento para neutralizar la mezcla, anexo J.

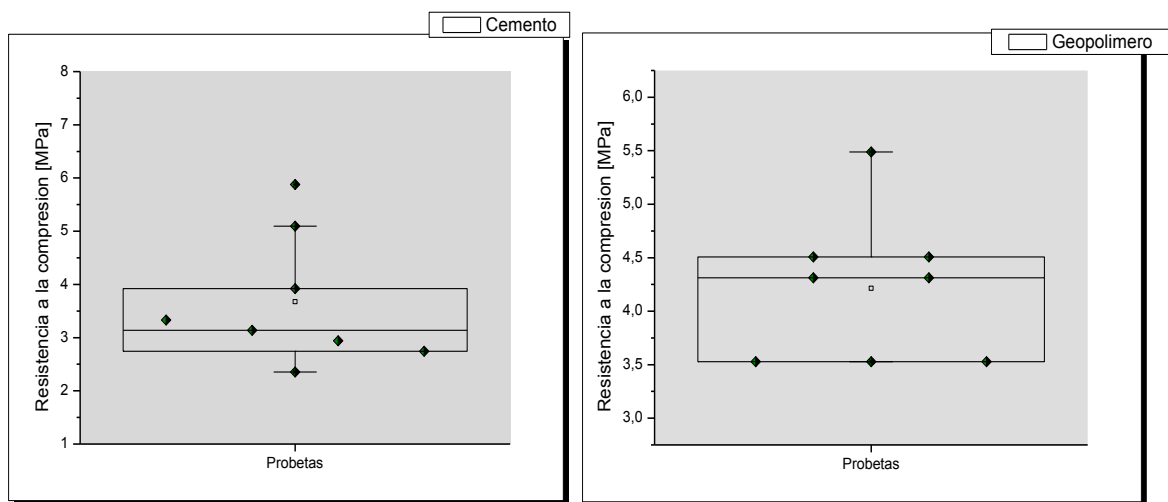
De acuerdo con lo anterior, se simula el potencial de generación de acidez para la mezcla de relave/(ceniza/cemento) (5:1), adicionando la cantidad indicada de cemento, y en este caso se presenta un NNP de 23,206 y NPR de 2,291, donde la generación de acidez es improbable, anexo J.

Los resultados obtenidos de esta modelo establecen los porcentajes de relave, ceniza y/o cemento para cada proceso, con los cuales la estabilización química y resistencia mecánica es lograda.

4.3.2 Resistencia a la compresión

Las mezclas de cada proceso fueron replicadas diez veces, de las cuales ocho se sometieron a cargas de compresión y como resultado se obtuvo que para la mezcla con relave/cemento el 62,5% de las probetas soportó entre 2,744 y 3,92 MPa, mientras que la mezcla con relave/ceniza/cemento el 87,5% tuvo una resistencia entre 3,528 y 4,508 MPa (figuras 19), esto demuestra que soportan mayor carga que las anteriores debido a la adición de cemento y el efecto del proceso de geopolimerización. La adición de cemento sirvió para optimizar el valor de resistencia de la mezcla de ceniza que no se alcanzó según las pruebas de variabilidad mecánica y con esto estar dentro del rango de la norma NTC 5324. Además supera la resistencia exigida para la pasta de relleno en operaciones mineras subterráneas.

FIGURA 19. RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN DE MEZCLAS OPTIMIZADAS



4.4 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y AMBIENTAL DE LAS MEZCLAS FINALES

La estabilización química va ligada a los aspectos ambientales, de esta depende si el nuevo material cumple con las características que garantizan el uso del mismo sin acarrear impactos ambientales. Por tal motivo se analiza el potencial de generación de acidez de las mezclas finales mediante el test ABA y los resultados indican que las mezclas RC (relave/cemento) y RCC (relave/ceniza/ceniza) no generan acidez, con un NNP y NPR de 120,4, 19,24 y 77,6, 18,64 respectivamente, tabla 16.

TABLA 16. RESULTADO TEST ABA, PARA LOS MATERIALES RC Y RCC

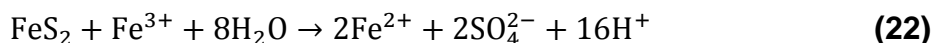
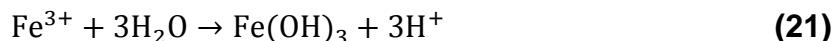
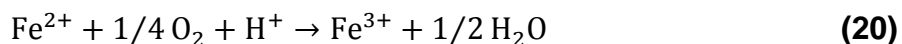
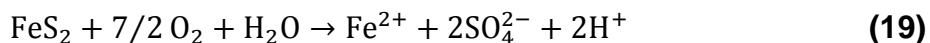
Compósito Nombre	Pasta pH	Azufre, Porcentaje en peso (como S)					AGP	ANP	NNP	Relación
		Total	SO4	Pirítico S ⁼	No -Ext S	No-Iden S				
RC	11.96	1.35	0.64	0.21	0.51	0.72	6.6	127	120.4	19.24
RCC	10.14	1.05	0.89	0.14	0.02	0.16	4.4	82	77.6	18.64

La generación acidez es nula y el pH básico, por consiguiente la lixiviación de metales es reducida. La mezcla RCC requirió una baja cantidad de cemento y pese a ello se obtuvo altos valores de NNP, NPR y pH, en comparación con la cantidad adicionada a las probetas RC. Este comportamiento se atribuye además del cemento a la solución activadora de las cenizas en la geopolimerización, que son sustancias altamente alcalinas y ayudan a la inertización de los relaves.

La caracterización elemental de las nuevas mezclas se realizó mediante el test ICP, este mostró las cantidades en miligramos de algunos elementos por kilogramos de material, (anexo K). El aluminio, hierro, potasio y azufre total componen en su mayoría el nuevo material con aproximadamente 50.300, 15.500, 20.600 y 12.000 [mg/Kg] respectivamente.

4.4.1 Simulación geoquímica dinámica

Esta simulación se realizó disponiendo una probeta de cada mezcla final en condiciones de humedad constante y aireación, debido a que los sulfuros al entrar en contacto con el oxígeno y la humedad atmosférica, sufren un complejo mecanismo de oxidación (principalmente la pirita), dando lugar a la producción y puesta en solución de sulfato, metales y acidez. Las reacciones que intervienen en la oxidación de la pirita pueden ser representadas por las siguientes cuatro ecuaciones:



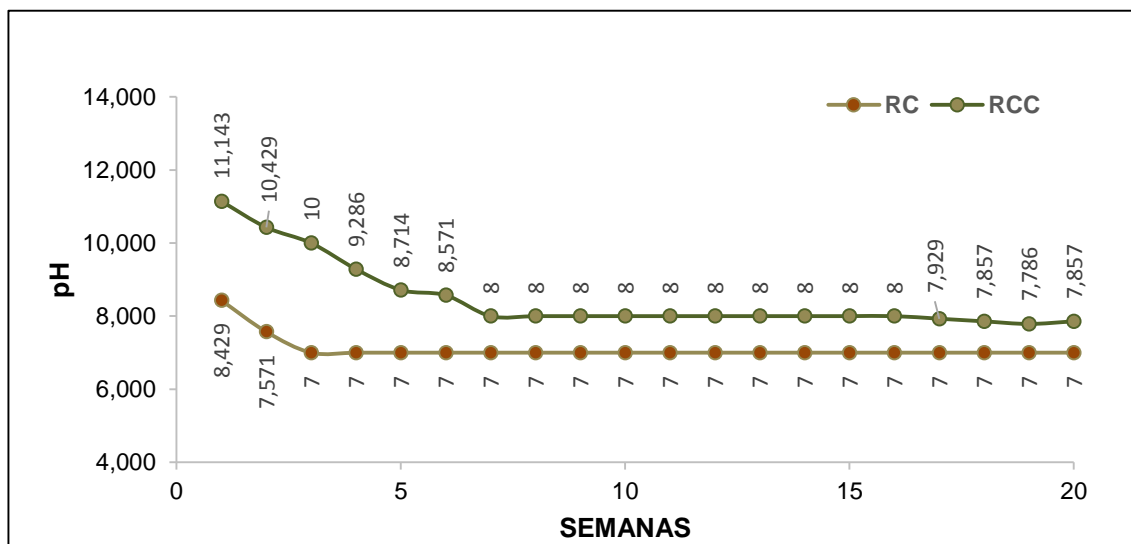
En la reacción 19, en donde el agente oxidante es el oxígeno, se produce Fe^{2+} , SO_4^{2-} y H^+ . Esta reacción provoca un incremento total de sólidos disueltos y un aumento de acidez en la solución, que va asociada a una disminución de pH, a menos de

que la acidez generada sea neutralizada. En presencia de oxígeno, el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} mediante la reacción 20. Por lo general, por encima de un pH de 3, el ion férrico formado precipita mediante hidrólisis como hidróxido de acuerdo a la reacción 21, disminuyendo el Fe^{3+} en solución, mientras que el pH baja simultáneamente al liberar hidrogeniones (H^+) a medida que la reacción sucede. Por último, algunos cationes férricos (Fe^{3+}) que se mantienen en solución cuando el pH es inferior a 3, pueden seguir oxidando adicionalmente a la pirita mediante la reacción 22 introduciendo de nuevo al sistema Fe^{2+} , SO_4^{2-} y H^+ (RAMÍREZ, 2012).

De acuerdo con lo anterior se analizó el comportamiento del pH (figura 20) como aspecto fundamental ya que los relaves presentan azufre como sulfuro en forma de pirita. Por medio de este ensayo se pudo confirmar que las mezclas presentan una inertización en términos de pH, porque tienden al equilibrio en la zona de neutralidad.

La probeta RCC inició con un pH igual 11,143 unidades, mientras que la RC con 8,49 unidades. A medida que transcurrieron las semanas el pH del agua se disminuía en ambos casos, pero a partir de la semana 7 empezó a presentarse un equilibrio entre un pH de 7 y 8. Esto indica, en concordancia con el ensayo ABA, que muy probablemente no existirá una generación de acidez al cabo de un largo periodo de tiempo.

FIGURA 20. COMPORTAMIENTO DEL pH EN FUNCIÓN DEL TIEMPO PARA LAS PROBETAS RC Y RCC



4.4.2 Alternativas de uso del material

Partiendo de excelentes características mecánicas de resistencia a la compresión, inertización fisicoquímica y disminución de riesgos ambientales según los ensayos realizados a los materiales después de aplicar la técnica estabilización/solidificación, se puede manifestar que el material resultante cumple las condiciones para ser usado como:

- a. En la fabricación de ladrillos macizos en el área de la construcción, porque la resistencia alcanzada se encuentra en el rango de 2 a 6 MPa a siete días de curado e incluso esta se puede mejorar a mayor tiempo. Además las condiciones ambientales se encuentran bajo normas nacionales e internacionales.
- b. Material para la fabricación de adoquines, para los cuales se exigen un rango de resistencia a la compresión de 3.2 a 4.8 MPa.
- c. En la estabilización de macizos rocosos después de las labores de explotación en minería subterránea como pasta de relleno. Los valores de resistencia necesarios para esta aplicación según estudios mineros es de aproximadamente 0,3 a 0,4 MPa.

Actualmente cualquier proceso a nivel industrial debe ser amigable con el medio ambiente y trabajar en pro de mitigar o eliminar el impacto sobre éste, por tal motivo en el desarrollo de esta investigación, este factor fue de gran importancia al buscar las alternativas de uso del nuevo material. Lo anterior se evidencia en los buenos resultados de ensayos obtenidos gracias a la técnica estabilización / solidificación, como la no generación de ácido y la baja disolución de metales que disminuye el riesgo de perjuicio al ambiente.

5 DISCUSIÓN

A lo largo de esta investigación, se obtuvieron resultados físicos (resistencia a la compresión), químicos (conteo acido-base) y ambientales (lixiviabilidad de metales pesados). Estos se fundamentaron en pruebas de laboratorio estáticas y dinámicas, con el fin de verificar la efectividad de la técnica aplicada a los relaves, además enfocando el material obtenido para un posible uso en la industria.

5.1 TÉCNICA ESTABILIZACIÓN/SOLIDIFICACIÓN (E/S)

Castells (2012), indica que la estabilización se puede definir como el conjunto de técnicas destinadas a reducir el potencial de peligrosidad de un residuo, transformando el contaminante en su forma menos soluble, tóxica o inmóvil. Por otra parte la solidificación es el conjunto de técnicas que encapsulan el residuo sólido en una forma monolítica de alta rigidez estructural (CASTELLS, 2012).

Esto se comprobó en esta investigación mediante la aplicación de la técnica estabilización/solidificación a los relaves, que corresponden a la materia de insumo caracterizada por tener azufre en forma de sulfuro, el cual podría ser causal de generación de acidez, y a su vez lixiviación de metales. Se demostró mediante la caracterización que los relaves se encuentran constituidos por sílice, entre otros elementos. Además podrían llegar a generar acidez, debido a la mínima cantidad de azufre en forma de sulfuro que esta presenta, en condiciones ambientales, lo cual conllevaría a una eventual lixiviación de metales pesados.

Para poder estabilizar y solidificar el relave, se usaron dos materiales que cumplen con los requerimientos descritos en la definición de la técnica, esto es, volver insoluble o inmóvil la sustancia de interés y generar una rigidez estructural. La técnica se trabajó para efectuar la E/S usando cemento portland y cenizas volantes.

Los procesos E/S son uno de los más utilizados para el tratamiento de residuos contaminados con metales pesados, siendo los principales factores a tener en cuenta en la inmovilización: el pH, el estado de oxidación y el potencial redox (MONTESINOS, 2014). A continuación se discuten los resultados obtenidos mediante el empleo de ambas sustancias para la E/S.

5.1.1 E/S basada en cemento portland.

Los resultados obtenidos con el cemento portland fueron satisfactorios, ya que mostraron una fijación química y considerable disminución en la lixiviación de metales pesados, llevándola a ser casi nula con porcentajes de movilidad muy bajos. Esto se puede constatar teniendo en cuenta los resultados de las pruebas ABA para la muestra denominada RC (Relave-Cemento) como lo son un ANP (Potencial de neutralización de acidez) de 127 y un AGP (Potencial de generación de acidez) de 6.6 (Tabla.14). Es posible realizar una comparación en las condiciones iniciales de un compuesto por zonas con un valor medio de relación NPR (Relación de potencial neutralizante) de < 0.25, llevándolo después de la aplicación de la técnica a un valor de 19.24.

Este valor, para el material inicial compositado por zonas, según los criterios del test ABA, que incluye como los más importantes el valor de NPR (Relación de potencial neutralizante) según sus zonas. Para la zona 1 (<0,01); Zona 2 (<0,03); Zona 3 (<0,02) y Zona 4 (<0,01) (Tabla 12). Este se encontraba en una zona de posible generación de acidez. Mientras que para RC se encontró en el rango de no generación de acidez, comprobando así la eficiencia de la técnica. Por otra parte los valores de resistencia a la compresión (análisis mecánico) mostraron valores de resistencia a la compresión bastante aceptables, estando en rangos de 2.3 a 5.7 MPa, para 7 días de curado.

Esta fijación y solidificación basada en cemento se da, debido a los principios citados por Shi and Fernández, (2004), los cuales definen que “los silicatos cálcicos hidratados ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), son producto de las reacciones de los componentes del clinker alita y belita. Estos son los silicatos que contribuyen significativamente a la resistencia inicial y a largo plazo de la matriz cementosa y a la estabilización química”. El mecanismo para la inmovilización de un ion metálico (M) por silicatos cálcicos hidratados (C-S-H) puede ser a través de reacciones de adición o de sustitución como:

- Inmovilización por reacciones de adición, $\text{CSH} + \text{M} \rightarrow \text{MCSH}$
- Inmovilización por reacciones de sustitución, $\text{CSH} + \text{M} \rightarrow \text{MCSH} + \text{Ca}^{2+}$

Por otra parte la gran área superficial del silicato cálcico hidratado puede absorber físicamente una gran cantidad de cationes, en algunos casos mediante la adsorción física que puede incluso ser mayor que el enlace químico (SHI and SPENCE, 2004).

5.1.2 E/S basada en cenizas volantes (geopolímero)

Ganjidoust et al. (2009), indican en su trabajo que la (E/S) es típicamente un proceso que implica la mezcla de los residuos con un aglutinante para reducir la lixiviabilidad y contaminación por medios físicos y químicos, que convierten los remanentes en una forma ambientalmente aceptable de residuos para su eliminación segura o para su uso en la construcción. Para el propósito de la solidificación, se han utilizado muchos aglutinantes orgánicos e inorgánicos como arcillas, cenizas volantes, escorias de alto horno, entre otros, los cuales tienen características estabilizadoras.

En esta investigación se tomó como aglutinante orgánico las cenizas volantes, que se define como una pieza fundamental en la conformación del proceso de geopolimerización. Además se comprobó por medio de los resultados del test conteo acido-base, el cual presenta un NPR (Relación de potencial neutralizante) para cemento de 19,24 y para geopolímero de 18,64, ubicándose ambos en una no generación de acidez. Además los valores de resistencia a la compresión para ambos procesos se ubicaron en rangos de 2 a 6 MPa (Figura. 19), los cuales presenta las mismas propiedades conseguidas con el cemento.

Geopolímero es un aglutinante cementante y se considera una alternativa ecológica al cemento ya que no emite CO₂ durante la producción, ya que la temperatura ambiente es la de curado. La producción de geopolímeros es un proceso simple que implica la mezcla de una materia prima de aluminosilicato amorfo con una solución alcalina de activación. Además, este proceso es capaz de utilizar subproductos industriales de bajo costo, tales como escoria de alto horno y cenizas volantes como materia prima (HARDJITO. D and RANGAN. B, 2005).

Los resultados obtenidos demuestran que la geopolimerización, al igual que el cemento genera una fijación química y un encapsulamiento físico a los posibles residuos contaminantes que el relave presentaba en primera instancia, teniendo en cuenta que el geopolímero obtuvo un valor de relación (NPR) de 18.64 ubicándose

en la zona de no generación de acidez según los parámetros del test ABA, (tabla 14).

Otro aspecto importante se observó en las probetas realizadas (sección 4.3. Pruebas de optimización) para los mismos días de curado que la de cemento (7 días). Estas presentaron valores de resistencia a la compresión (propiedades mecánica) con rangos de 3.5 a 5.5 MPa, (figura 20). Esto permitió realizar una comparación entre ambas técnicas encontrando que la técnica de geopolimerización presenta resultados fisicoquímicos y ambientales iguales o mejores que la técnica basada en cemento.

Geopolímero es un aglutinante cementante y se considera una alternativa ecológica al cemento ya que no emite CO₂ durante la producción, ya que la temperatura ambiente es la de curado. La producción de geopolímeros es un proceso simple que implica la mezcla de una materia prima de aluminosilicato amorfo con una solución alcalina de activación. Además, este proceso es capaz de utilizar subproductos industriales de bajo coste, tales como escoria de alto horno y cenizas volantes como materia prima. (HARDJITO. D and RANGAN. B, 2005)

5.2 BENEFICIO DE CENIZAS VOLANTES

Un factor fundamental en el desarrollo del proceso de geopolimerización es realizar un previo pre-tratamiento a las cenizas volantes con el fin de eliminar la fase cristalina y aumentar la fase amorfa (concentración de aluminosilicatos) (RIESEN and NIGEL, 1987). En este trabajo, las cenizas volantes fueron tratadas por medio de un tamizaje y posteriormente una separación magnética (sección 3.3.2. Técnica basada en geopolimerización).

Después de realizado el proceso de tamizaje se evidenció la presencia de partículas de mayor tamaño en los tamices de mayor apertura, siendo estas consideradas como carbón. Por otra parte en la separación magnética se buscó la eliminación de óxidos de hierro presentes en las cenizas volantes. Esto con el fin de aumentar el área superficial de las cenizas y proporcionarle eficacia en el proceso al ser mezclado con la solución alcalina.

Autores como Riessen and Nigel, (1987), citan que “aunque las cenizas volantes son adecuadas como materia prima para la síntesis de geopolímeros, su heterogeneidad inherente limita el desarrollo de una formulación general para producir geopolímeros. El beneficio de la ceniza volante se puede considerar un método para aliviar esta limitación, que conduce a una geopolímeros más homogénea con propiedades mejoradas”.

5.3 ANÁLISIS QUÍMICO MEDIANTE MODELO CONCEPTUAL DE ACIDIFICACIÓN

Por medio de la implementación de un modelo de acidificación basado en los conceptos y criterios del test ABA (4.3.1. Modelo conceptual estacionario), se obtuvo un análisis cuantitativo de la estabilización química de los posibles componentes peligrosos del relave. Además se obtuvo la cantidad necesaria de óxido de calcio (CaO) o carbonato de calcio (CaCO₃) para estabilizar el material al que se le está aplicando el modelo. Cabe resaltar que la cantidad de CaO o CaCO₃ se adicionó por medio del cemento portland, ya que éste está en su mayoría compuesto de alguno de estos elementos. Para esta investigación el cemento se compone de CaO (figura 15.)

En general se puede definir que este tipo de modelos corresponden a procesos simulados. Esta se define como un desarrollo que permite revisar el comportamiento de un mecanismo por medio de sistemas o códigos matemáticos, mostrando en tiempo real sus resultados y permitiendo tomar acciones para mejorarlos.

5.4 APLICACIÓN INDUSTRIAL DEL MATERIAL RESULTANTE

A partir de todos los resultados obtenidos y lo demostrado a lo largo de esta investigación, se puede definir que las nuevas mezclas tuvieron una fijación química la cual evitó la generación de acidez, y a su vez la no lixiviación de metales pesados. Además presentaron una respuesta mecánica (solidificación) con valores de resistencia a la compresión aceptables según los rangos de la norma NTC 5324 estipulados de 2 a 4 MPa. Lo que se sugiere una posible aplicación a nivel industrial.

Se plantearon tres tipos de posibilidades para los materiales RC y RCC, teniendo en cuenta todos los parámetros normativos exigidos para cada una de sus posibles aplicaciones.

Primero se contempló el uso del material en la conformación de ladrillos macizos para mampostería los cuales exigen valores de resistencia a la compresión según norma (NTC 5324) de 2 a 6 MPa. En los ensayos realizados se obtuvieron valores para RC de 2.3 a 5.7 MPa y para RCC de 3.5 a 5.5 MPa, los cuales se encuentran en el rango exigido por la norma.

Segundo, se contempló el uso del material en la conformación de adoquines para suelos y pavimentos los cuales exigen un rango de resistencia a la compresión según norma (NTC 2017) de 3.2 a 4.8 MPa. Los valores obtenidos para RC de 2.3 a 5.7 MPa y para RCC de 3.5 a 5.5 MPa, sugieren la viabilidad de su uso de acuerdo con el rango exigido por la norma.

6 CONCLUSIONES

La caracterización fisicoquímica permitió establecer que el material inicial (relave) está compuesto principalmente por fases minerales incluyendo sílice, mica, illita, alunita, y elementos tales como aluminio, silicio, potasio, hierro, sodio, magnesio, calcio y azufre, como elementos mayoritarios para todas las muestras provenientes de las zonas analizadas. De acuerdo con los resultados de los ensayos geoquímicos estáticos y dinámicos de potencial de generación de acidez (conteo ácido base y celdas húmedas), evidencian la tendencia del relave a generar acidez naturalmente y su causa es atribuida principalmente al proceso de oxidación del azufre remanente contenido como sulfuros (pirita) en este material. Por otro lado los ensayos de movilidad de metales (SPLP) a partir del relave, ponen de manifiesto que la disolución de metales según las condiciones del ensayo, es muy baja o inexistente, especialmente para aquellos elementos de importancia medio ambiental como Arsénico, Cromo, Plomo, y Mercurio, donde su concentración está incluso por debajo del límite de detección de la técnica empleada para su cuantificación.

La aplicación de la técnica estabilización/solidificación se evaluó mediante la realización de pruebas de variabilidad composicional y mecánica, producto de las cuales se llegó a determinar que la relación 5:1 relave/aglomerante era la que mejores resultados en cuanto a resistencia a la compresión exhibía con valores que oscilaron entre 2 y 6 MPa, cumpliendo con los requerimientos establecidos en la norma NTC 5324, para la fabricación de ladrillos macizos. La mezcla relave-cemento alcanzó valores dentro del rango 2 y 6 MPa, mientras la mezcla relave-ceniza alcanzó valores máximos de 1,96 MPa, sugiriendo por un lado el efectivo aumento en la resistencia mecánica de las probetas producto de la activación geopolimérica, por otro lado la necesidad de adicionar una cantidad incremental de cemento que asegurase un aumento en la resistencia para alcanzar las exigencias normativas seguidas, así como la estabilización química.

Tanto los ensayos estáticos finales de potencial de acidificación (conteo ácido – base), como los ensayos dinámicos ejecutados durante 20 semanas en laboratorio sobre las probetas elaboradas según las condiciones óptimas de mezcla relave - cemento y relave - ceniza cemento, evidencian el éxito en la estabilización química, y la buena aproximación del modelo conceptual de neutralización de acidez planteado. Esto se puede constatar observando el incremento del potencial neto de

neutralización, el cual se desplazó hasta la zona de improbabilidad de generación de acidez con relación al comportamiento inicial de los relaves sin tratamiento previo. Adicionalmente al analizar la evolución del pH en el tiempo para ambos casos (relave - cemento y relave - ceniza - cemento) se observa que este tiende a seguir un comportamiento estacionario a partir de la 5° semana, donde su valor se aproxima a la zona de neutralidad ($\text{pH}=7$), lo cual incluso garantiza la reducción de la probabilidad o tendencia a disolver metales o sulfatos bajo estas nuevas condiciones.

La técnica estabilización/solidificación basada en cemento y ceniza, fue evaluada física, química y ambientalmente con éxito, como se demostró con los resultados en los ensayos geoquímicos estáticos y dinámicos. Por tal motivo este material puede ser usado sin ningún tipo de riesgo y abre la posibilidad de tener un aprovechamiento a nivel industrial, en aplicaciones como ladrillos macizos para mampostería, adoquines y pasta de relleno después de las labores de explotación en minería subterránea. Eco Oro como empresa responsable y amigable con el medio ambiente, tendría la posibilidad de llevar a cabo este proceso de E/S, a los relaves obtenidos en sus futuras explotaciones, permitiéndole así tener un mejor aprovechamiento de los desechos mineros, y además contribuir en el cuidado de los ecosistemas y por otra parte contribuyendo al desarrollo de empleo y progreso en la región.

7 RECOMENDACIONES

Para favorecer el mezclado y apisonado de la mezcla durante la fabricación de las probetas, se recomienda realizar este proceso de manera mecánica, con el fin de alcanzar mayor homogeneidad y disminuir la porosidad por el aire atrapado, lo que otorgará mejores resultados de resistencia a la compresión, mejor acabado superficial y facilitar el desmolde de las probetas, además el agente aglomerante estará mejor distribuido y habrá una excelente reacción de inertización del relave.

Es aconsejable aumentar los días de curado a las probetas basadas en cemento. Esto concede a la mezcla mayores propiedades fisicoquímicas y ambientales, porque la completa hidratación del agente aglomerante, obtenida con el tiempo, permite que se alcancen excelentes propiedades de resistencia y la encapsulación de metales y posibles elementos peligrosos sea eficiente, ya que la estructura del material endurecido será más compacta.

Para una aplicación segura del material resultante se recomienda realizar pruebas de toxicidad, inflamabilidad y formación de bacterias. Esto permitirá aumentar la confiabilidad de las mezclas, por tal motivo incrementaría la viabilidad del uso según los criterios expuestos en esta investigación.

BIBLIOGRAFÍA

ANDRES, A. (1990) "Aprovechamiento del subproducto sólido de la fabricación de HF como aglomerante en la solidificación/inertización de residuos tóxicos". {En Línea}. {13 noviembre de 2013} disponible en: <http://www.inese.es/html/files/pdf/amb/iq/R95-38.pdf>

ASTM. American Section of the International Association for Testing Materials. Standard Test Method for Determination of Major and Minor Elements in Coal, Coke, and Solid Residues from Combustion of Coal and Coke by Inductively Coupled Plasma—Atomic Emission Spectrometry. ASTM D6349 - 13

ASTM. American Section of the International Association for Testing Materials. Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens). ASTM C109M - 13

BAKHAREV, T. Geopolymeric materials prepared using class F fly ash and elevated curing temperature. En: Cement and Concrete Research. Vol., 2 (2005). p.1224-1232.

BARBOSA V., MACKENZIE K. and THAUMATURGO C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. En: International Journal of Inorganic Materials. Vol. 2 (2000) p. 309-317.

CASTELLS, X. E. Tecnologías aplicables al tratamiento de residuos: Reciclaje de residuos industriales . Madrid: Ediciones Díaz de Santos. (2012). p. 126-127.

COZ FERNÁNDEZ, A. Comportamiento ambiental de lodos de fundición estabilizados/solidificados. Cantabria, (2001), p 10-40. Trabajo de investigación (Escuela técnica superior de ingenieros técnicos industriales y de telecomunicación). Universidad de Cantabria. Departamento de ingeniería química y química inorgánica.

DAVIDOVITS J. Geopolymers: Man-Made rock geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement. En: J. Materials Education. Vol 16 (1993). p. 91-139.

DAVIDOVITS, J. Properties of geopolymer cements.En: Alkaline Cements and Concretes. (1994). p. 131-149.

DÍAZ S., L.A., GUERRERO A., M. Asociaciones mineralógicas de las menas auroargentíferas y su distribución en el Yacimiento Angostura. Bucaramanga,

(2006), p. 177. Trabajo de grado (Geologo), Escuela de Geología, Universidad Industrial de Santander, Santander.

EVANS, J.G. (1976). Geological and geochemical reconnaissance in the central Santander Massif, Departments of Santander and Norte de Santander, Colombia. U.S. Geological Survey open file report 77-281, 43 p.

FELDER, F., ORTIZ, G., CAMPOS, C., MONSALVE, I., SILVA, A. and HORNER, J. (2005). Angostura Project, A High Sulphidation Gold-Silver Deposit located in the Santander Complex of North Eastern Colombia. Paper presented at Simposio de Oro, Lima, Perú.

FERNANDEZ, R. (2014) "Universidad Autónoma de Madrid: Web personal". {En Línea}. {09 noviembre de 2013} disponible en: http://www.uam.es/personal_pas/txrf/icpms.html

GANJIDOUST. H., HASSANI. A. and RAJABPOUR. A. Cement-Based Solidification/Stabilization of Heavy Metal Contaminated Soils with the Objective of Achieving High Compressive Strength for the Final Matrix. En: Scientia Iranica. Vol.; 16, N° 2, (2009); p. 107-115.

GARCIA, A., y MARTINEZ, R. Diseño y prueba de formaletas de acero para paredes y columnas a partir del vaciado de concreto en la construcción de obras civiles. Pereira, (2007), p.115. Universidad tecnológica de Pereira. Facultad de ingeniería Civil.

HARDJITO. D. and RANGAN. B. Development and properties of low-calcium fly ash based geopolymers. Research Report GC 1. WA (Australia): Curtin University of Technology. (2005). p 569.

HEBATPURIA, V., ARAFAT, H., BISHOP, P. and PINTO, N. Leaching behavior of selected aromatics in cement-based solidification/stabilization under different leaching tests. En: Environmental Engineering Science. Vol 3. (1999).p. 451-463.

HERRERA. N. Propuesta para el tratamiento de relaves dispuestos en la mina "la plata" municipio California, Santander. Bucaramanga, (2012), p.108. Trabajo de investigación (obtener el título de Ingeniero Metalúrgico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingeniería físicoquímicas.

HORNER, J. (2005). "Structural geology and tectonics of the Angostura project area. iC Consulten Technical Report". {On Line}. {08 noviembre de 2013} disponible en: *12x05015_050523_final_report.pdf*.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TECNICAS Y CERTIFICACIÓN, ICONTEC. Ingeniería civil y arquitectura. Adoquines de concreto para pavimentos. NTC 2017-04.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TECNICAS Y CERTIFICACIÓN, ICONTEC. Ingeniería civil y arquitectura. Bloques de suelo cemento para muros y divisiones. definiciones. especificaciones. métodos de ensayo. condiciones de entrega. NTC 5324-04.

LÓPEZ I., J.L., VELANDIA, F., SILVA, A., CANO, H. and FELDER, F. Geología y estructura del Proyecto Angostura. Algunas consideraciones genéticas. Memorias XIV Congreso Colombiano de Geología. Bogotá, (2013), p. 566-567.

LÓPEZ I., J.A., SILVA D., A., ARDILA M., R.G. Geología y recursos del Proyecto Subterráneo de oro y plata Angostura, Departamento de Santander, Colombia. Informe Interno no publicado. (2013b), p. 82.

MANTILLA. H. Síntesis y caracterización de propiedades físicomecánicas de geopolímeros a partir de puzolana para su aplicación en la industria. Bucaramanga, (2010), p.102. Trabajo de investigación (obtener el título de Geólogo). Universidad Industrial de santander. Facultad de ingeniería fisicoquímicas.

MANTILLA, L.C., BISSIG, T., COTTLE, J.M. and HART, C.J.R. Remains of early Ordovician mantle-derived magmatism in the Santander Massif (Colombian Eastern Cordillera). *Journal of South American Earth Sciences*, 38, (2012^a), p. 1-12.

MANTILLA, L.C., BISSIG, T., VALENCIA, V. and HART, C.J.R. The Magmatic history of the California-Vetas Mining District, Santander Massif, Eastern Cordillera, Colombia. In: Bissig, T., Hart, C.J.R. (Eds.), 2012, Colombia Gold and Porphyry Project Year 1 Technical Report, Mineral Deposits Research Unit, The University of British Columbia, pp. 1-18.

MANTILLA, L.C., BISSIG, T., HART, C.J.R. 2012c. Wall-rock Alteration and Mineralization of the Angostura Au-Ag-Cu Prospect, Vetas-California Mining District (VCMD). In: Bissig, T., Hart, C.J.R. (Eds.), 2012, Colombia Gold and Porphyry Project Year 1 Technical Report, Mineral Deposits Research Unit, The University of British Columbia, pp. 65-84.

MENDOZA, J.H. Geoquímica para metales preciosos en el Páramo de Santurbán, “Macizo de Santander”. INGEOMINAS, Bucaramanga. (1976). p. 34.

MENDOZA, J.H. y JARAMILLO, L. Geología y geoquímica del área de California, Santander. Informe 1687, INGEOMINAS. Bogotá. (1975). p. 105.

MENDOZA, J.H. y JARAMILLO, L. 1979. Geología y geoquímica del área de California, Santander. Ingeominas. Bogotá. Boletín Geológico, XXII (2), pp. 3-52.

MONTESINOS, A. M. (2014) " Análisis de diferentes técnicas de inertización de residuos peligrosos". {En Línea} {22 de abril de 2014} Disponible en: <http://www.conama10.vsf.es/conama10/download/files/CT%202010/1000000196.pdf>

MCCORMICK, A. V., BELL, A. T., and RADKE, C. J. Evidence from alkali-metal NMR spectroscopy for ion pairing in alkaline silicate solutions. En: Journal of Physical Chemistry. Vol., 1. (1989). p. 1733-1737.

MINDNESS, S; and YOUNG, J.F. Concrete. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J. USA (1981). Citado por: Romero Esquivel, Luis Guillermo, Vargas Camareno, Maricruz, Desarrollo de la tecnología de inmovilización: estabilización / solidificación de desechos peligrosos en Costa Rica, Tecnología en Marcha, Vol. 22, N.º 2, abril-junio 2009, pp. 79-90.

PALOMO A. Estudio calorimétrico de activación alcalina de mezclas de hidróxido de calcio y metacaolín. En: Investigación de cementos y concretos. Vol., 3. (2001). p.25-30.

PARRA G., L.M. and ALFONSO R., J.J. Estudio de las alteraciones hidrotermales del Yacimiento Angostura. Bucaramanga, 2008, p. 177. Trabajo de grado (Geólogo). Escuela de Geología, Universidad Industrial de Santander. Santander.

PAVEZ, O. (2014) "Concentración de minerales I". {En Línea} {9 de julio de 2014} Disponible en: <http://www.metalurgia.uda.cl/apuntes/Pavez/APUNTES%20DE%20CONCENTRACION%20DE%20MINERALES%20I.pdf>

RAMÍREZ. F. Simulación de la respuesta hidrogeoquímica de drenajes ácidos de mina, incrementando el pH usando cao (cal) como agente alcalino en el distrito minero vetas-california, Santander. Bucaramanga, (2012), p.73. Trabajo de investigación (obtener el título de Ingeniero Metalúrgico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingeniería fisicoquímicas.

RAMIREZ, N. A. Guía técnica de operación y control de depósitos de relaves. México: Servicio Nacional de Geología y Minería, (2007), p. 3-40.

RIESSEN. A. and NIGEL. C. Beneficiation of Collie fly ash for synthesis of geopolymer: Part 1 – Beneficiation. Centre for Materials Research: Curtin University, GPO Box U, Perth. Western Australia, Australia. (1987), p. 569-575.

SAENZ, J; y **FRANCISCO. J** (2007) “Procesos de estabilización/inertización de residuos con anhidrita: Inese A Wilmington Company”. {En Línea}. {15 noviembre de 2013} disponible en: <http://www.inese.es/html/files/pdf/amb/iq/R95-38.pdf>

SÁNCHEZ, D. tecnología del concreto y del mortero, segunda edición, 1993, Bhandar Editores Ltda, páginas 27-56. Citado por: Castro R., Diana Catalina, Obtención y caracterización de geopolímeros, sintetizados a partir de cenizas volantes y piedra pómez, utilizados para el desarrollo y mejoramiento del concreto, 2010.

SECRETARIA DISTRITAL AMBIENTE. Alcaldía mayor de Bogotá: Concentraciones de referencia para los vertimientos industriales realizados a la red de alcantarillado y de los vertimientos industriales y domésticos efectuados a cuerpos de agua de la ciudad de Bogotá. Centro de Investigaciones en Ingeniería Ambiental - CIIA. Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental. Universidad de los Andes. p 131.

SHI, C. and FERNANDEZ. A. Hydraulic Cement Systems for Stabilization/solidification: Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes. Boca Ratón, USA: CRC Press, (2004). p. 49-77.

SHI, C. and SPENCE. Designing of Cement-Based Formula for Solidification/Stabilization of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes. En: Critical Reviews in Environmental Science and Technology. Vol.; 1 (2004); p. 391-417.

SINDHUNATA, J. A conceptual model of Geopolymerization. Austria, (2006), p. 262. Investigation work. (Requirements for the degree of Doctor of Philosophy). University of Melbourne. Departmet of chemical and biomolecular engineering.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Solidification/Stabilization Resource Guide. USA. EPA/ 542-B-99-002, (1999).

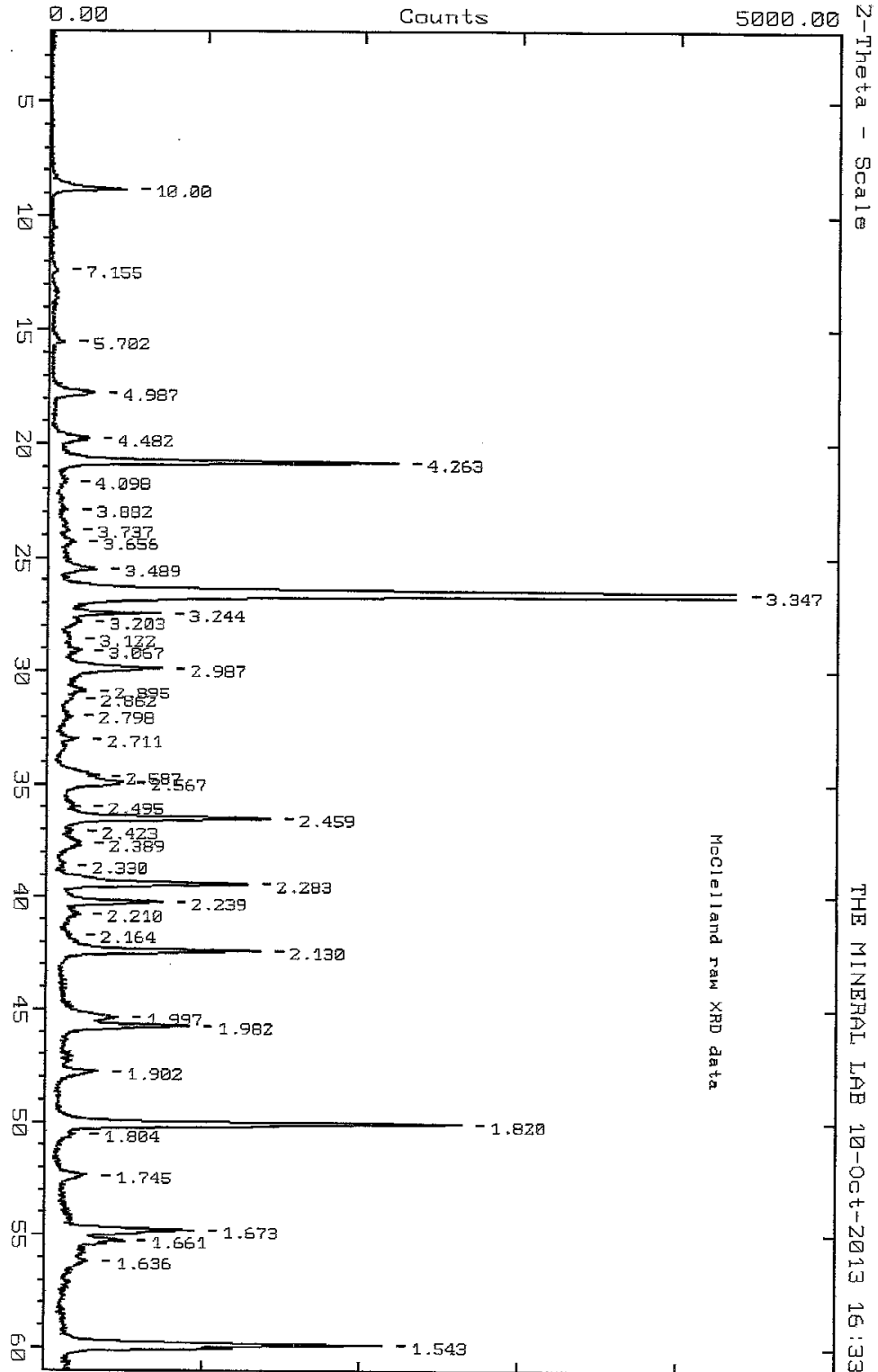
VAN JAARSVELD, J.G.S., VAN DEVENTER, J.S.J and LUCKEY, G.C. The effect of composition and temperature on properties of fly ash and kaolinite – based geopolymers: J. Chem. Eng. V. 89. 2002. p.70-71.

WARD, E.D.; GOLDSMITH, R.; CRUZ, B.J. y RESTREPO, H. Geología de los cuadrángulos h-12 bucaramanga y h-13 pamplona. Boletín geológico de geominas, 21 (1-3), (1973), p. 1-132.

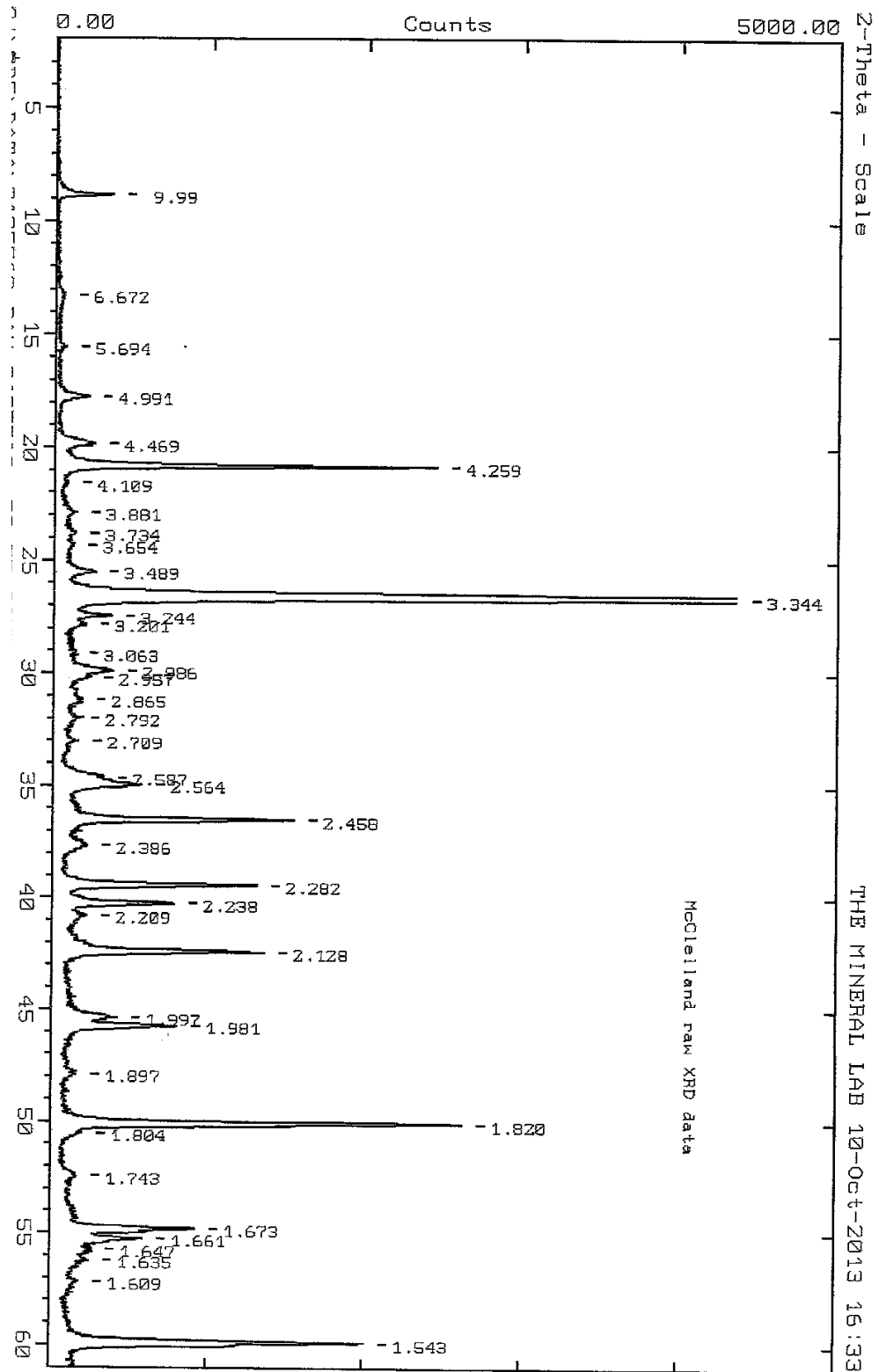
YAÑEZ, J. (2011) “Servicio de evaluación ambiental: Resultados Test SPLP, Proyecto depositación de relaves filtrados interior mina”. {En Línea}. {09 noviembre de 2013} disponible en: http://seia.sea.gob.cl/archivos/290_Anexo_8.pdf

ANEXOS

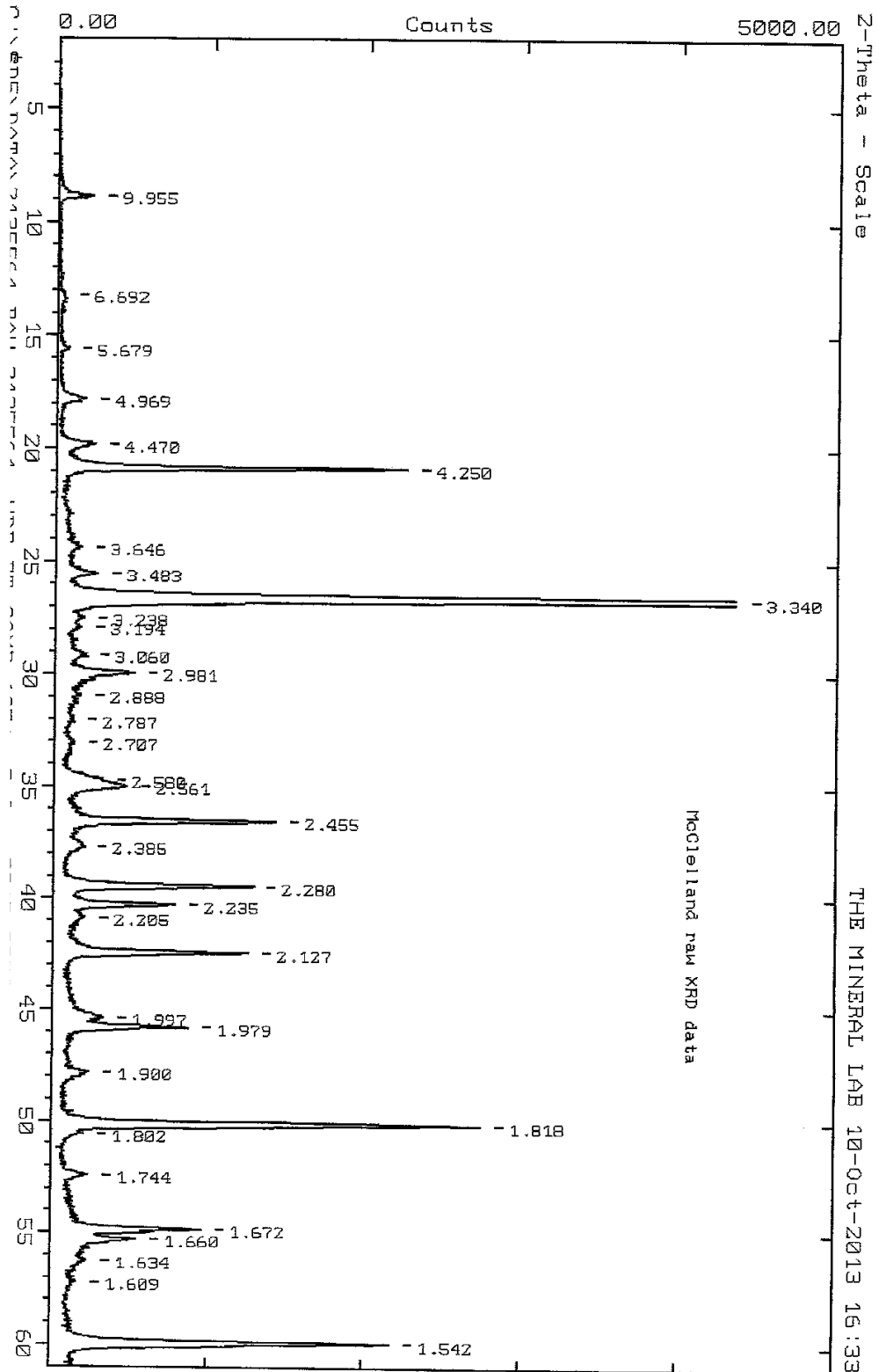
ANEXO A. Difractograma perteneciente al relave de la zona 1



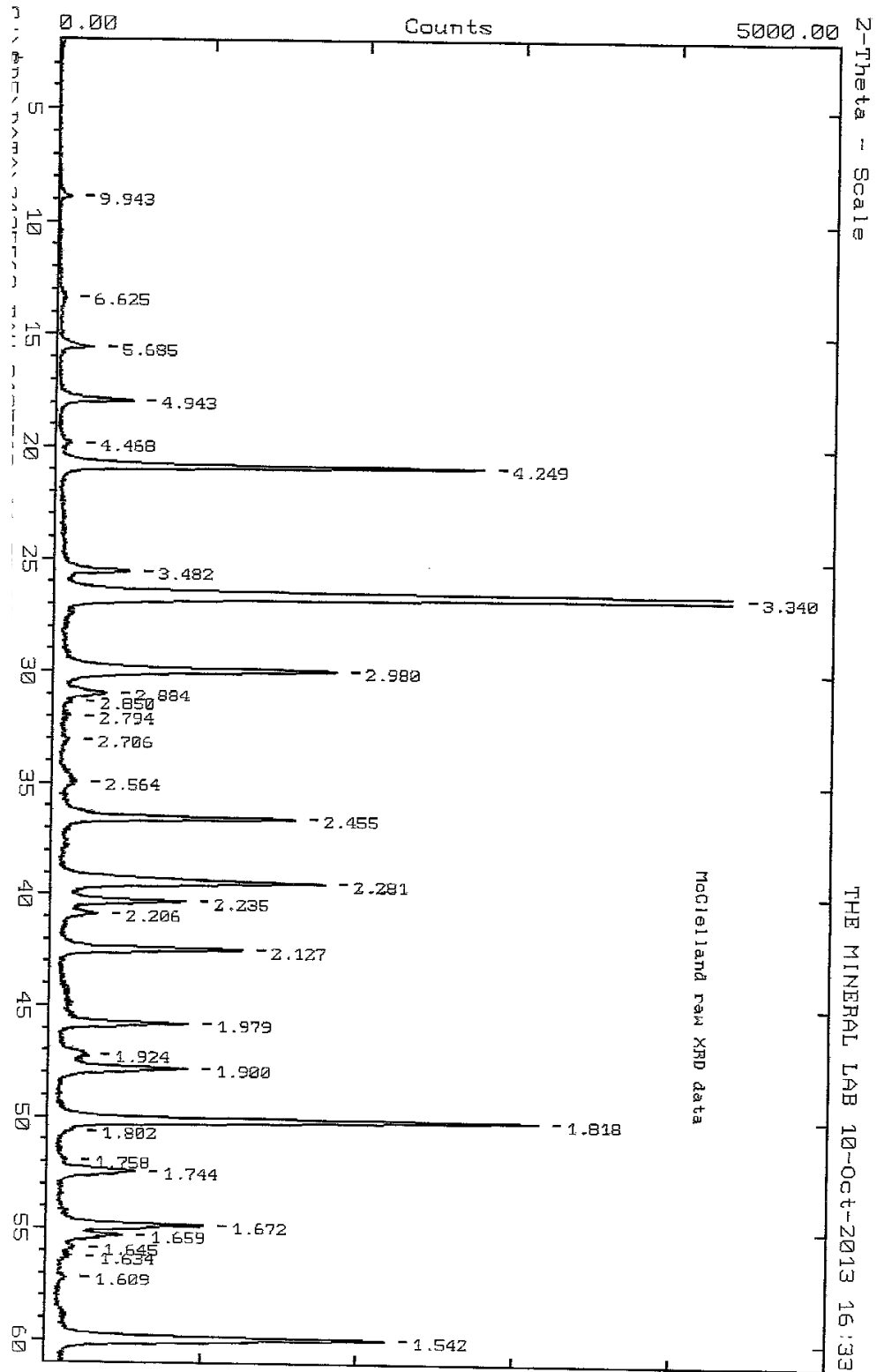
ANEXO B. Difractograma perteneciente al relave de la zona 2



ANEXO C. Difractograma perteneciente al relave de la zona 3



ANEXO D. Difractograma perteneciente al relave de la zona 4



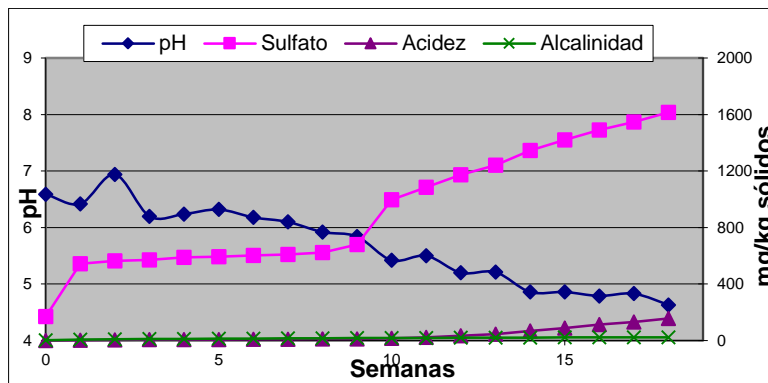
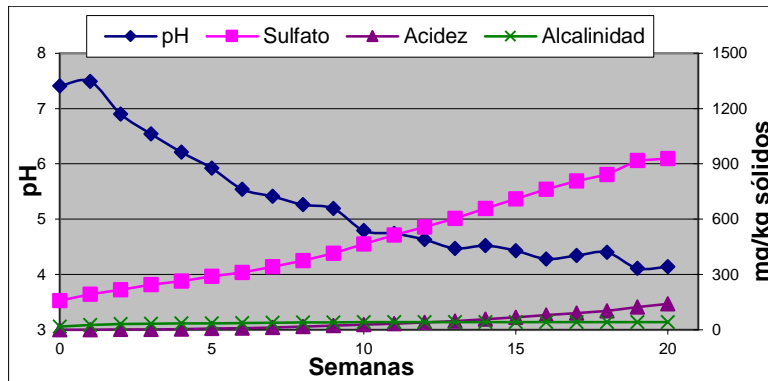
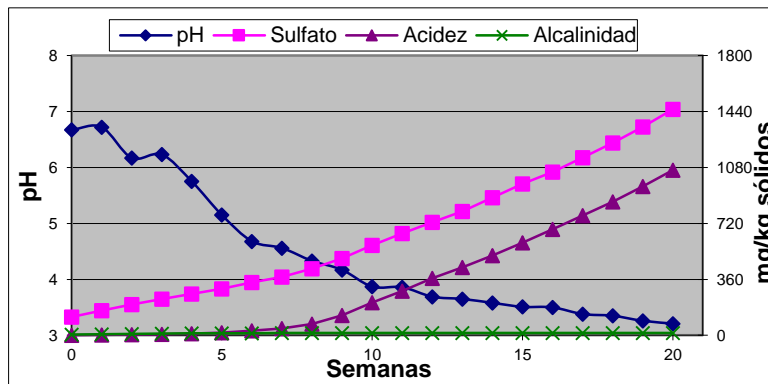
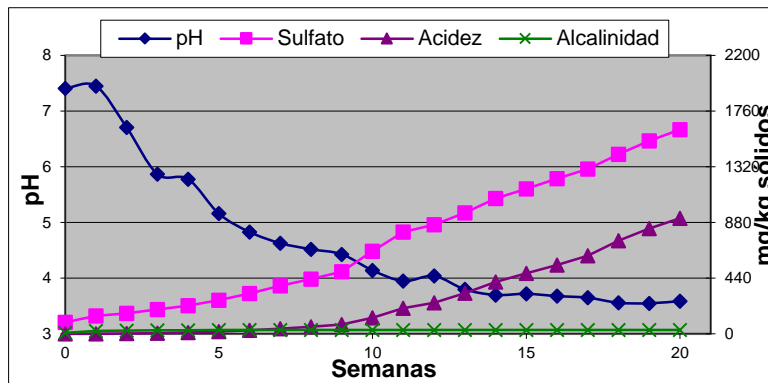
ANEXO E. Resultados analíticos del test ICP por zonas

ANÁLISIS, mg/Kg	ZONA 1	ZONA 2	ZONA 3	ZONA 4
Ag	2,02	2,60	2,12	11,70
Al	59.600	58.500	57.400	52.400
As	47,4	68,7	33,6	69,4
Ca	1.900	700	1.300	600
Cd	0,59	0,85	0,30	2,09
Co	6,7	2,1	2,8	4,1
Cr	78	53	47	69
Cu	138,0	272	88,8	144,5
Fe	17.200	15.900	13.400	14.000
Hg	0,11	0,05	0,03	0,87
K	30.500	30.800	27.100	22.500
Li	9,7	8,6	7,4	4,9
Mg	3.600	3.000	2.400	600
Mn	153	87	116	109
Mo	7,76	19,00	5,36	9,08
Na	1.200	600	700	900
Ni	24,1	8,5	8,7	12,1
P	1.390	1.340	1.380	1.270
Pb	563	525	1.450	2.630
S (Total)	12.700	5.700	8.700	32.800
Sb	7,45	14,05	8,96	45,2
Sc	14,2	12,0	10,8	7,2
Se	2	2	1	1
Sn	2,5	4,2	2,1	2,3
Sr	446	941	436	277
Zn	73	24	47	54
Zr	2,9	1,3	2,0	2,4

ANEXO F. Resultado del test SPLP por zonas

ANÁLISIS [mg/L]	COMPOSICIÓN			
	ZONA 1	ZONA 2	ZONA 3	ZONA 4
Aluminio	<0.080	<0.080	9.27	<0.080
Arsénico	<0.0030	<0.0030	0.0078	<0.0030
Calcio	1.67	1.37	0.829	4.51
Cadmio	<0.0020	<0.0020	0.0020	<0.0020
Cromo	<0.0060	<0.0060	0.0065	<0.0060
Cobalto	<0.0060	<0.0060	<0.0060	<0.0060
Cobre	<0.010	0.013	0.083	<0.010
Estroncio	0.0198	0.0678	0.0316	0.0229
Fosforo	<0.050	<0.050	0.071	<0.050
Hierro	<0.060	<0.060	2.82	<0.060
Litio	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
Magnesio	0.446	0.431	0.613	0.761
Manganeso	0.0766	0.0551	0.0529	0.374
Mercurio	<0.00020	<0.00020	<0.00020	<0.00020
Molibdeno	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008
Nickel	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
pH	6.88	6.63	7.25	6.50
pH, Extraído	6.07	5.71	6.40	5.67
Potasio	8.26	10.4	13.1	8.64
Plomo	<0.00300	<0.00300	0.0405	<0.00300
Plata	<0.0050	<0.0050	<0.0050	<0.0050
Selenio	<0.040	<0.040	<0.040	<0.040
Silicio	4.35	3.99	26.0	3.19
Zinc	<0.0200	<0.0200	<0.0200	<0.0200

ANEXO G. Resultado de prueba de Celdas Húmedas por zonas



ANEXO H. Resultados del modelo de acidificación para el proceso basado en cemento

DISEÑO DE MEZCLA

<u>RELAVE</u>		<u>PROBETAS CON CEMENTO</u>		<u>PROBETAS CON GEOPOLIMERO</u>	
Zona 1 (g)	41.665	Cemento (g)	33.32	Ceniza (g)	<input type="text"/>
Zona 2 (g)	41.665			Cemento (g)	<input type="text"/>
Zona 3 (g)	41.665				
Zona 4 (g)	41.665				

POTENCIAL NETO DE NEUTRALIZACIÓN


g S-2 =0,958295
% S-2 =0,575
% CaO =9,997
g CaO =19,992
AGP = 17,969 [KgCaCO3/ton]
AIP = 178,446 [KgCaCO3/ton]
NNP= 160,478
NPR= 9,931

No presenta Potencial de generación de ácido

ANEXO J. Resultados del modelo de acidificación para el proceso basado en ceniza

DISEÑO DE MEZCLA

<u>RELAVE</u>		<u>PROBETAS CON CEMENTO</u>	<u>PROBETAS CON GEOPOLIMERO</u>
Zona 1 (g)	41.665	Cemento (g) <input type="text"/>	Ceniza (g) <input type="text" value="33.32"/>
Zona 2 (g)	41.665		Cemento (g) <input type="text"/>
Zona 3 (g)	41.665		
Zona 4 (g)	41.665		

POTENCIAL NETO DE NEUTRALIZACIÓN 


g S-2 =0,958295
 % S-2 =0,575
 % CaO =0,142
 g CaO =0,283
 AGP = 17,969 [KgCaCO3/ton]
 AHP = 2,528 [KgCaCO3/ton]
 NNP= -15,441
 NPR= 0,141

Potencial de generación de ácido incierto

Se requiere mínimo 7,158 g Cemento

DISEÑO DE MEZCLA

<u>RELAVE</u>		<u>PROBETAS CON CEMENTO</u>	<u>PROBETAS CON GEOPOLIMERO</u>
Zona 1 (g)	41.665	Cemento (g) <input type="text"/>	Ceniza (g) <input type="text" value="26"/>
Zona 2 (g)	41.665		Cemento (g) <input type="text" value="7.32"/>
Zona 3 (g)	41.665		
Zona 4 (g)	41.665		

POTENCIAL NETO DE NEUTRALIZACIÓN 

g S-2 =0,958295
 % S-2 =0,575
 % CaO =2,307
 g CaO =4,613
 AGP = 17,969 [KgCaCO3/ton]
 AHP = 41,175 [KgCaCO3/ton]
 NNP= 23,206
 NPR= 2,291

No presenta Potencial de generación de ácido

ANEXO K. Resultado del test ICP para los materiales RC y RCC

ANÁLISIS, mg/Kg	RC	RCC
Ag	3.68	3.58
Al	50.300	54.000
As	37.7	36.3
Ca	64.100	14.100
Cd	0.80	1.92
Co	3.4	8.7
Cr	56	62
Cu	134.5	178.5
Fe	13.300	17.500
Hg	0.264	0.248
K	21.900	19.600
Li	6.6	15.7
Mg	3.100	2.200
Mn	140	101
Mo	9.63	13.65
Na	1.100	43.600
Ni	13.6	27.8
P	1.280	1.110
Pb	1.010	903
S (Total)	13.700	11.000
Sb	15.55	15.50
Sc	8.9	13.4
Se	1	5
Sn	2.4	2.5
Sr	646	431
Zn	54	166