

Escuela Superior Politécnica del Litoral

Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción

Modelamiento termodinámico de la inmovilización de metales pesados de
relaves mineros en materiales de construcción

INGE-2807

Proyecto Integrador

Previo la obtención del Título de:

Ingeniero en Materiales

Presentado por:

Cristhian Felipe Loor Moreira

Guayaquil - Ecuador

Año: 2024

Dedicatoria

El presente proyecto lo dedico a mis padres, Patricia Moreira y Felipe Loor, y a mis hermanas, Cindy y Paola, por el apoyo y acompañamiento brindado a lo largo de la carrera, y motivarme a seguir siempre adelante con los estudios. A mis abuelos por el cariño y los buenos deseos que siempre me han mostrado. A mi tío Rubén por haber sido como un segundo padre y un amigo. También, agradezco al resto de mi familia y a mis amigos. Finalmente, también lo dedico a mi perro Capuchino.

Agradecimientos

Mi más sincero agradecimiento a mi tutor Ph.D. Mauricio Cornejo por los conocimientos y la orientación brindada para realizar el proyecto.

Al profesor de la materia integradora M.Sc. Julián Peña por la retroalimentación ofrecida en cada clase y que fue de mucho aporte para el proyecto. También, a los profesores de la carrera que siempre estaban dispuestos a enseñar y acompañar en el aprendizaje.

Declaración Expresa

Declaración Expresa

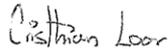
Yo/Nosotros Loor Moreira Cristhian Felipe acuerdo/acordamos y reconozco/reconocemos que:

La titularidad de los derechos patrimoniales de autor (derechos de autor) del proyecto de graduación corresponderá al autor o autores, sin perjuicio de lo cual la ESPOL recibe en este acto una licencia gratuita de plazo indefinido para el uso no comercial y comercial de la obra con facultad de sublicenciar, incluyendo la autorización para su divulgación, así como para la creación y uso de obras derivadas. En el caso de usos comerciales se respetará el porcentaje de participación en beneficios que corresponda a favor del autor o autores.

La titularidad total y exclusiva sobre los derechos patrimoniales de patente de invención, modelo de utilidad, diseño industrial, secreto industrial, software o información no divulgada que corresponda o pueda corresponder respecto de cualquier investigación, desarrollo tecnológico o invención realizada por mí/nosotros durante el desarrollo del proyecto de graduación, pertenecerán de forma total, exclusiva e indivisible a la ESPOL, sin perjuicio del porcentaje que me/nos corresponda de los beneficios económicos que la ESPOL reciba por la explotación de mi/nuestra innovación, de ser el caso.

En los casos donde la Oficina de Transferencia de Resultados de Investigación (OTRI) de la ESPOL comunique al/los autor/es que existe una innovación potencialmente patentable sobre los resultados del proyecto de graduación, no se realizará publicación o divulgación alguna, sin la autorización expresa y previa de la ESPOL.

Guayaquil, 18 de octubre del 2024.



Loor Moreira Cristhian Felipe

Evaluadores

Julián Peña Estrella

Profesor de Materia

Mauricio Cornejo Martínez

Tutor de proyecto

Resumen

La minería es una industria importante económicamente, pero que genera desechos conocidos como relaves mineros que representan un riesgo para el ambiente y la salud. La economía circular puede ser una solución mediante la elaboración de materiales de construcción aprovechando los relaves mineros. Para garantizar la viabilidad de estos materiales se realizan ensayos de lixiviación para evaluar su impacto ambiental y a la salud. Sin embargo, no determinan la forma de inmovilización de los contaminantes. Así, el objetivo fue desarrollar un modelo termodinámico de la lixiviación de metales pesados contenidos en un material de relave-cemento. En específico, se propuso caracterizar el relave, codificar el modelo termodinámico en un programa de simulación geoquímica y evaluar la viabilidad de este material. El modelado se desarrolló a partir de la caracterización del relave y la composición de un cemento portland tipo CEM I, y la reacción de hidratación de la mezcla se basó en el modelo de disolución del clínker de Parrot y Killoh, simulado en PHREEQC. Se obtuvo la inmovilización para metales pesados como Pb y Cr fue mayor al 96%, las especies químicas precipitadas y la composición de las fases del cemento formadas. A pesar de la alta capacidad de inmovilización, es insuficiente para cumplir los límites permitidos, aunque el modelado permite conocer las especies insolubles involucradas en la lixiviación. El ensamblaje de fases del cemento demuestra que el material tiene una resistencia a la compresión por debajo de lo requerido.

Palabras Clave: Minería, Economía Circular, Cemento, Inmovilización de Contaminantes.

Abstract

Mining is an economically important industry, but it generates waste known as mine tailings that poses a risk to the environment and health. The circular economy can be a solution by making construction materials by taking advantage of mine tailings. To guarantee the viability of these materials, leaching tests are carried out to evaluate their environmental and health impact. However, they do not determine how the contaminants are immobilized. Thus, the objective was to develop a thermodynamic model of the leaching of heavy metals contained in a tailings-cement material.

Specifically, it was proposed to characterize the tailings, code the thermodynamic model in a geochemical simulation program and evaluate the viability of this material.

The modelling was developed from the characterization of the tailings and composition of a CEM I type Portland cement, and the hydration reaction of the mixture was based on the Parrot and Killoh clinker dissolution model, simulated in PHREEQC. The immobilization for heavy metals such as Pb and Cr was greater than 96%, the chemical species precipitated, and the composition of the cement phases formed were obtained.

Despite the high immobilization capacity, it is insufficient to comply with the permitted limits, although the modeling allows us to know the insoluble species involved in leaching. The phase assembly of the cement shows that the material has a compressive strength below what is required.

Keywords: Mining, Circular Economy, Cement, Immobilization of Pollutants.

Índice general

Resumen.....	I
<i>Abstract</i>	II
Índice general	III
Abreviaturas	V
Simbología	VI
Índice de figuras	VIII
Índice de tablas.....	VIII
Capítulo 1	1
1 Introducción	2
1.1 Descripción del Problema.....	3
1.2 Justificación del Problema	4
1.3 Objetivos	5
1.3.1 <i>Objetivo general</i>	5
1.3.2 <i>Objetivos específicos</i>	5
1.4 Marco teórico.....	6
1.4.1 <i>Zona de estudio</i>	6
1.4.2 <i>Relaves mineros</i>	6
1.4.3 <i>Técnicas para inmovilización de residuos peligrosos en materiales cementantes</i> ...	9
1.4.4 <i>Lixiviación de residuos peligrosos</i>	10
1.4.5 <i>Modelamiento termodinámico y PHREEQC</i>	11
Capítulo 2	13
2 Metodología	14
2.1 Diseño del experimento	14
2.2 Preparación de las muestras	14
2.3 Caracterización del relave	15
2.4 Preparación de las probetas.....	16
2.5 Ensayo de lixiviación	17
2.6 Modelado de simulación numérica en PHREEQC.....	18
Capítulo 3	26
3. Resultados y análisis.....	27
3.1 <i>Caracterización del relave</i>	27
3.2 <i>Ensayo de lixiviación de las probetas de relave-cemento</i>	28
3.3 <i>Simulación del modelamiento termodinámico en PHREEQC</i>	30
Capítulo 4	36
4.1 Conclusiones y recomendaciones.....	37

4.1.1 Conclusiones	37
4.1.2 Recomendaciones	38

Abreviaturas

ASTM	American Society for Testing and Materials
BLD	Bajo el Límite de Detección
E/I	Estabilización/Inmovilización
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectroscopy
MAPE	Minería Artesanal y de Pequeña Escala
OMS	Organización Mundial de Salud
OPC	Ordinary Portland Cement
PAM	Pasivos Ambientales Mineros
PIB	Producto Interno Bruto
RCET	Relavera Comunitaria El Tablón
SI	Índice de Saturación
S/L	Relación Sólido Líquido
TULSMA	Texto Unificado de Legislación Secundaria de Medio Ambiente
w/c	Relación Agua Cemento
XRF	X-Ray Fluorescence

Simbología

Al	Aluminio
As	Arsénico
Ba	Bario
°C	Grado Celsius
Ca	Calcio
Cd	Cadmio
Cr	Cromo
CASH	Aluminosilicato de calcio hidratado
CSH	Silicato de calcio hidratado
Cu	Cobre
C2S	Disilicato de calcio
C3A	Aluminato tricálcico
C3S	Trisilicato de calcio
C4AF	Aluminoferrita tetracálcica
Fe	Hierro
FeAsS	Arsenopirita
FeS ₂	Pirita
g	Gramo
Hg	Mercurio
J/mol	Jules por mol
K	Kelvin
kg	kilogramo
mg/kg	Miligramo por kilogramo
mg/L	Miligramo por litro
ml	Mililitro
mm	Milímetro
m ² /kg	Metro cuadrado por kilogramo

m ³	Metro cúbico
MPa	Megapascal
Pb	Plomo
pH	Potencial de hidrógeno
S	Azufre
Ti	Titanio
μm	Micrómetros
Zn	Zinc

Índice de figuras

Figura 1	Vista panorámica de la Relavera Comunitaria El Tablón (RCET)	8
Figura 2	Esquema de la RCET y la forma de disposición de los relaves	8
Figura 3	Infraestructura de la RCET para tratamiento de aguas	9
Figura 4	Proceso de homogenización de la muestra de relave	15
Figura 5	Medición del pH del relave	16
Figura 6	Esquema del proceso de simulación en PHREEQC.....	18
Figura 7	Definición de la base de datos, las soluciones y la mezcla	19
Figura 8	Definición de las fases y el equilibrio de fases	21
Figura 9	Definición de la razón de disolución de las fases iniciales	23
Figura 10	Definición de la cinética de la cinética de la reacción de hidratación del cemento ..	24
Figura 11	Definición de los datos de salida	24
Figura 12	Definición de la gráfica de los resultados.....	25
Figura 13	Disolución de las fases del clínker en el cemento	34
Figura 14	Precipitación de las fases hidratadas del cemento.....	35

Índice de tablas

Tabla 1	Composición de la mezcla relave-cemento.....	17
Tabla 2	Composición de fases para cemento portland ordinario tipo CEM I.....	20
Tabla 3	Valores para las ecuaciones de Parrot y Killoh	22
Tabla 4	Composición de elementos menores.....	27
Tabla 5	Composición de tierras raras	28
Tabla 6	Composición de elementos menores.....	28
Tabla 7	Concentración de elementos lixiviados	29
Tabla 8	Evaluación de la toxicidad de los lixiviados generados.....	30
Tabla 9	Especies químicas precipitadas del Al, Cd y Cr.....	31
Tabla 10	Especies químicas del Hg y Pb	32
Tabla 11	Especies solubles e insolubles del Al, Cd, Cr, Hg y Pb	33
Tabla 12	Metales pesados inmovilizados en la mezcla relave-cemento.....	33

Capítulo 1

1 Introducción

La minería es una de las actividades más importantes para el desarrollo y la economía mundial. Sin embargo, la minería es cuestionada por los daños que puede provocar a la sociedad y la naturaleza. El principal problema con la minería son los desechos que produce conocidos como relaves que son altamente contaminantes. Los relaves están constituidos por diversos minerales, compuestos y metales pesados que no tienen ningún valor para la industria minera. La producción mundial de relaves se estima entre 20 a 25 mil millones de toneladas por año[1]. En Ecuador estos generalmente son depositados antitécnicamente en sitios denominados como piscinas de relaves o relaveras.

La economía circular es un modelo de producción y consumo que ofrece la oportunidad de proporcionarle un valor a los desechos mineros. Mediante la geopolimerización de los residuos de la minería estos pueden ser reciclados para producir materiales de construcción con un costo bajo y disminuyendo su afectación al medio ambiente. Para el año 2019 el sector de la construcción en Ecuador representó el 8.17% del producto interno bruto (PIB) y generó el 6.1% de empleos[2]. Siendo este sector una de las más grandes actividades económicas del país e importante socio estratégico para el desarrollo de materias primas alternativas.

Las técnicas de solidificación/inmovilización permiten disminuir la disolución y liberación de componentes tóxicos reteniéndolos en una matriz sólida[3]. La lixiviación de los metales pesados desde el material sólido se determina exitosamente por medio de métodos mecánicos físicos[4]. Sin embargo, estos métodos no tienen la capacidad de predecir el comportamiento de los compuestos de interés a largo plazo[4]. La modelización predice la lixiviación a largo plazo, ya que permite conocer las especies químicas que controlan la liberación de los elementos tóxicos[4].

1.1 Descripción del Problema

Las actividades extractivas de la minería artesanal y de pequeña escala (MAPE) genera grandes volúmenes de relaves mineros cuyo manejo representa un reto para el Ecuador. Este sector de la minería es un pilar fundamental en la economía del país que involucra directamente a cerca de 100000 personas y representa alrededor del 1% del PIB del Ecuador [5]. A pesar de que la MAPE se enfoca principalmente en la extracción de oro, las comunidades de mineros se hallan entre las más vulnerables y con mayores niveles de pobreza[5].

Los relaves mineros suponen una amenaza debido a su potencial de lixiviar soluciones que pueden contaminar ríos y aguas subterráneas, afectando el suelo y el agua de las zonas aledañas e incluso extendiéndose a sitios más alejados [6]. Comprometiendo el agua que se utiliza para el consumo humano y la agricultura.

La gestión de los relaves mineros en Ecuador enfrenta importantes desafíos debido a la limitada supervisión por parte del gobierno y los organismos reguladores. En 2015, el Ministerio de Energía y Recursos no Renovables implementó normativas relacionadas con la deposición técnica de los relaves mineros, pero estas se restringen únicamente a las actividades de mediana y gran escala[6]. Más tarde, en 2020, el gobierno emitió nuevas regulaciones enfocadas en el diseño y manejo de las instalaciones de almacenamiento de relaves, con el objetivo de mejorar la gestión ambiental en el sector minero[6]. Sin embargo, estas medidas siguen excluyendo a la minería artesanal y de pequeña escala, dejando sin resolver los problemas de contaminación ambiental y los riesgos para la salud asociados a estas actividades[6].

El aprovechamiento de los relaves mineros para la producción de materiales de construcción sostenibles representa una oportunidad prometedora para enfrentar los

retos ambientales y fomentar un desarrollo sostenible, en consonancia con los Objetivos de Desarrollo Sostenible.

1.2 Justificación del Problema

El manejo de los desechos mineros ha representado un reto constante para las áreas de ingeniería de materiales, química y ambiental en la última década. Los relaves mineros contienen metales pesados que, bajo condiciones redox favorables, pueden disolverse y contaminar tanto suelos como cuerpos de agua, afectando así a los ecosistemas y a la salud humana. Aunque algunos tratamientos han logrado inmovilizar ciertos metales, su eficacia no es universal[7]. Además, la efectividad de la inmovilización está estrechamente vinculada al tipo de aglutinante empleado[7]. Por ello, evaluar la capacidad de un aglutinante para inmovilizar metales es un factor clave para mejorar la eficiencia de las tecnologías de remediación.

La generación de relaves mineros continúa aumentando debido a la expansión de la minería tanto a pequeña como a gran escala, lo que representa un creciente pasivo ambiental[6]. Este problema exige la implementación de tecnologías altamente efectivas para gestionar los enormes volúmenes producidos anualmente. En este contexto, resulta fundamental desarrollar un modelo termodinámico integral que sirva como guía para los futuros esfuerzos de remediación, permitiendo optimizar los recursos antes de emprender experimentaciones a gran escala.

El software de modelamiento PHREEQC ha sido ampliamente empleado en el ámbito de la geoquímica para simular diversas reacciones de equilibrio y procesos cinéticos en sistemas acuosos. Estudios previos han subrayado la relevancia de abordar de manera integral los procesos de inmovilización y transporte de metales pesados provenientes de fuentes contaminantes, como los relaves mineros. Este enfoque holístico permite una mejor comprensión de sus impactos ambientales y facilita la

evaluación de la capacidad de la matriz aglutinante para encapsular y estabilizar estos metales, evitando así que se incorporen a los flujos de agua[3], [4].

El modelado computacional ha demostrado ser una herramienta eficaz para abordar problemas relacionados con la formación de minerales y la contaminación o remediación de sitios mineros. Este enfoque permite analizar el flujo de fluidos y los procesos geoquímicos involucrados, optimizando el uso de recursos y reduciendo el tiempo requerido para desarrollar soluciones.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Desarrollar un modelo termodinámico integral para el lixiviado de metales de transición de materiales de construcción utilizando el software de modelado geoquímico PHREEQC con el fin de explorar su aplicación en relaves de minas de yacimientos del distrito Zaruma Portovelo.

1.3.2 Objetivos específicos

1. Caracterizar la composición mineralógica de los relaves mineros de las operaciones de minería a pequeña escala y artesanal de Zaruma-Portovelo.
2. Desarrollar un modelo termodinámico utilizando el software de modelado geoquímico PHREEQC para simular el comportamiento de lixiviación de metales de transición de los materiales de construcción que contienen relaves mineros.
3. Evaluar la viabilidad de utilizar los relaves mineros tratados como un material cementante suplementario o agregado en aplicaciones de construcción para promover un desarrollo sostenible.

1.4 Marco teórico

1.4.1 Zona de estudio

La región de estudio se encuentra en el cantón Portovelo, provincia de El Oro, específicamente en el distrito Zaruma-Portovelo. Este distrito minero, que incluye a los cantones Zaruma y Portovelo, es conocido como uno de los más relevantes y extensos del país[8]. Su área de influencia comprende localidades como Ciudadela El Obrero, El Paraíso, Arcapamba, El Pache, Buza, Curipamba, Botoneros, Malvas, Puente Negro, El Salado, Minas Nuevas, La Florida, Portovelo, la vía hacia Puente de Buza y Santa Cecilia[8].

Desde que inició sus operaciones en 2014 hasta diciembre de 2022, la Relavera Comunitaria El Tablón (RCET) ha recibido más de 3394865 m³ de relaves, equivalentes a 6 millones de toneladas, provenientes de 85 plantas de beneficio, según los registros de la RCET[6], [8].

1.4.2 Relaves mineros

Los relaves mineros, denominados como pasivos ambientales mineros (PAM), son residuos generados durante las actividades mineras y metalúrgicas[6], [8]. Estos incluyen finos minerales y agua que permanecen tras procesos de beneficio[6], [8]. Por lo tanto, su gestión es crítica por los riesgos que suponen para el ambiente y las comunidades cercanas.

Composición y generación. Los relaves están compuestos por partículas de roca molida, agua y residuos químicos empleados en los procesos extractivos[5], [9]. La materia prima extraída de la mina pasa por un procesamiento para extraer el metal de interés que consiste en: trituración y molienda (conminución), concentración-separación y metalurgia extractiva[5], [9]. La conminución consiste en disminuir el tamaño de la materia prima y es la etapa que más consume energía en todo el proceso. Las etapas

posteriores a la conminución difieren según los minerales asociados a el metal de interés[5].

El oro que se extrae en Ecuador está asociado mayoritariamente a sulfuros como la pirita (FeS_2) y la arsenopirita (FeAsS)[5], [7]. Siendo este del tipo refractario. El oro refractario es un mineral que contiene oro en solución sólida o partículas de oro ultrafinas[5], [7]. Para extraer el oro de estos minerales, se requieren tratamientos previos específicos. Normalmente, la etapa de concentración-separación se hace por flotación con colectores (xantato o ditiofosfato), espumantes y modificadores[5]. La etapa de metalurgia extractiva consiste en la hidrometalurgia mediante la lixiviación con cianuro[5].

También se lo puede encontrar, aunque en menor medida, asociado a óxidos como el cuarzo[5]. En este caso el oro se obtiene mediante la amalgamación con mercurio. Aquí la etapa de separación-concentración se realiza gravimétricamente[5].

Manejo y almacenamiento. El manejo de relaves implica su almacenamiento en depósitos diseñados específicamente para contener estos residuos y evitar su interacción con el ambiente[6], [8]. Estos depósitos utilizan diques de tierra, aprovechando características naturales del terreno como pendientes o valles para optimizar su construcción como la RCET[6], [8].

Figura 1

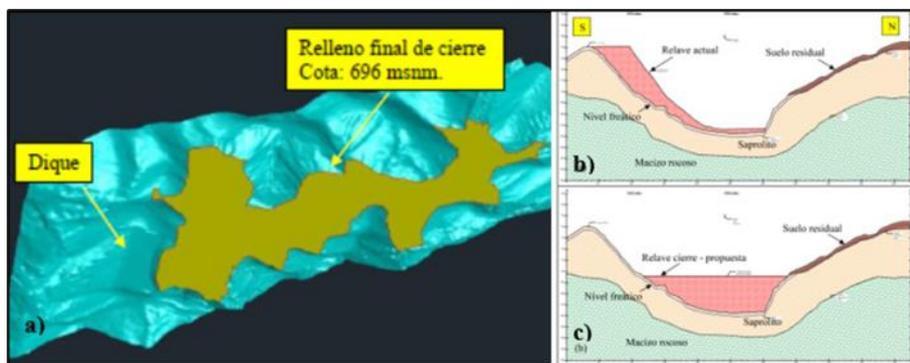
Vista panorámica de la Relavera Comunitaria El Tablón (RCET)



Nota. Fuente [6].

Figura 2

Esquema de la RCET y la forma de disposición de los relaves



Nota. Fuente [6].

Impactos ambientales y sociales. El manejo inadecuado de los relaves tiene consecuencias graves. Durante lluvias intensas, los lixiviados pueden filtrarse en el suelo o alcanzar cuerpos de agua cercanos, contaminándolos con metales pesados y otros compuestos tóxicos[6]. Los depósitos de relaves son las infraestructuras más propensas a fallas en la minería, lo que incrementa los riesgos para las poblaciones aledañas[6], [8]. En 2020 la asociación de agricultores de Tumbes, Perú, demandó al gobierno ecuatoriano ante la Corte Interamericana de Derechos Humanos por la contaminación del río Puyango-tumbes[6].

Figura 3

Infraestructura de la RCET para tratamiento de aguas



Nota. Fuente [6].

1.4.3 Técnicas para inmovilización de residuos peligrosos en materiales cementantes

La estabilización/inmovilización (E/I) en materiales cementantes combina procesos químicos y físicos para reducir la movilidad y toxicidad de los contaminantes presentes en los residuos, permitiendo una gestión segura y su posible valorización como material de construcción[10], [11].

Estabilización química. Transformación de los metales pesados en especies químicas menos solubles y tóxicas, mediante reacciones químicas con aglutinantes como el cemento Portland. Esto ocurre a escala atómica y genera productos de hidratación, como el gel CSH (silicato de calcio hidratado), que inmovilizan los metales en la matriz sólida[10].

Encapsulación física. Aislamiento de los contaminantes mediante la incorporación de los residuos en una matriz monolítica de baja permeabilidad. Este proceso reduce la lixiviación y asegura la estabilidad estructural a largo plazo[10].

Aplicación de relaves mineros en materiales cementantes. Los relaves mineros, compuestos por materiales finamente molidos tras la extracción de minerales valiosos, son una fuente potencial de contaminación. En este sentido, la E/I permite integrar estos residuos en mezclas cementantes para producir materiales de construcción[9], [11].

Rellenos de pasta cementada. Los relaves se combinan con cemento y aditivos para rellenar zonas mineras abandonadas, mejorando la estabilidad del terreno y reduciendo la necesidad de almacenamiento en superficie[11].

Sustitución parcial del cemento. Estudios han demostrado que los relaves pueden reemplazar hasta un 20% del cemento en mezclas de hormigón, estabilizando metales pesados como plomo, arsénico y zinc, y reduciendo la lixiviación con el tiempo[11].

Factores clave en el diseño de mezclas. El diseño de las mezclas con relaves mineros busca maximizar la estabilidad química y estructural. Esto implica: la selección de aglutinantes adecuados, como cementos resistentes a sulfatos, para contrarrestar los efectos del contenido de sulfuro en los relaves; ajustar el contenido de agua y cemento para lograr una resistencia mecánica adecuada; y optimizar el proceso de curado, ya que periodos más largos favorecen la hidratación completa y la reducción de la lixiviación de metales[8], [11].

1.4.4 Lixiviación de residuos peligrosos

El proceso de lixiviación de metales pesados implica la disolución y el transporte de estos metales desde un material sólido hacia una fase líquida, generalmente agua[3], [4]. A continuación, se describen las etapas y factores clave en el proceso de lixiviación:

Contacto con el lixiviado. La lixiviación comienza cuando un líquido entra en contacto con el material sólido que contiene metales pesados. Este líquido puede ser agua o soluciones ácidas[10].

Disolución. A medida que el lixiviado se mueve a través del material sólido, los metales pesados pueden disolverse en el líquido. La disolución depende de varios factores[10], incluyendo:

pH. Un pH más bajo (ácido) puede aumentar la solubilidad de ciertos metales, mientras que un pH más alto (básico) puede favorecer la formación de precipitados[10].

Temperatura. Generalmente, un aumento en la temperatura puede aumentar la solubilidad de los metales[10].

Concentración de iones. La presencia de otros iones en la solución puede influir en la solubilidad de los metales a través de reacciones de complejación o precipitación[3], [4], [10].

Especiación. Los metales disueltos pueden existir en diferentes formas químicas o especies, como iones libres, complejos con otros compuestos, o en formas de precipitados. La especiación afecta la movilidad y la toxicidad de los metales en el medio ambiente[3], [4].

Transporte. Una vez que los metales pesados están disueltos en el lixiviado, pueden ser transportados a través del suelo o el agua. Este transporte puede ser influenciado por la permeabilidad del material, la velocidad de flujo del líquido y la interacción con otros contaminantes[9], [10].

Precipitación y adsorción. En ciertas ocasiones los metales pueden volver a precipitar o ser adsorbidos en partículas sólidas, lo que puede limitar su movilidad[10]. Factores como cambios en el pH, la concentración de carbonatos o la presencia de materiales adsorbentes como arcillas pueden influir en estos procesos[10].

1.4.5 Modelamiento termodinámico y PHREEQC

La inmovilización de metales pesados en matrices cementosas implica procesos como la formación de compuestos insolubles, la adsorción en fases minerales y la incorporación dentro de estructuras cristalinas como CSH (silicato de calcio hidratado) o CASH (aluminosilicatos de calcio hidratados). Estos compuestos reducen la

movilidad de los contaminantes, pero su eficiencia depende de las condiciones físicas y químicas del sistema[3], [4], [12].

El modelado termodinámico es una herramienta clave para predecir el comportamiento a largo plazo de sistemas cementosos, especialmente a lo que respecta al control de la liberación de lixiviados. Mediante programas como PHREEQC, es posible simular reacciones que ocurren en el sistema, identificando las fases sólidas que se forman o disuelven y la composición de la solución porosa bajo diferentes condiciones[3], [4], [12]. Este tipo de modelado permite:

Predecir la estabilidad química. Analizar cómo se comportan las fases como CSH o CASH frente a variaciones en el pH o la concentración de componentes como calcio, silicio y aluminio. También permite evaluar la incorporación de metales pesados como Pb o Cr en estas fases[3], [4], [12].

Diseñar estrategias de inmovilización. Identificar las condiciones óptimas para minimizar la solubilidad de contaminantes, ajustando factores como el pH, la proporción de activadores alcalinos o la composición inicial del precursor[3], [4].

Evaluar impactos ambientales. Predecir la posible migración de contaminantes en el tiempo, permitiendo proponer medidas preventivas para reducir riesgos ambientales[3], [4].

En sistemas cementosos, el modelado termodinámico también ayuda a entender la interacción entre metales y las fases presentes[12], [13]. Por ejemplo, se ha demostrado que los materiales cementosos son capaces de inmovilizar metales como Pb y Cr mediante su incorporación en la red de CSH o su precipitación en forma de compuestos insolubles[3], [4].

Capítulo 2

2 Metodología

2.1 Diseño del experimento

El presente trabajo es la continuación del proyecto de maestría desarrollado por Díaz y Pico en [8], con la finalidad de entender un poco más las características de la mezcla relave-cemento para inmovilizar y prevenir la lixiviación de metales pesados. La metodología de este trabajo consistió en el desarrollo experimental propuesto en [8] por Díaz y Pico; y de un modelamiento matemático en el software de simulación geoquímica PHREEQC. La primera parte consistió en la caracterización del relave minero para luego modelar su comportamiento durante el proceso de mezcla con el cemento.

La metodología se realizó en 5 etapas:

- Preparación de las muestras.
- Caracterización del relave.
- Construcción de las probetas.
- Ensayo de lixiviación.
- Modelamiento termodinámico.

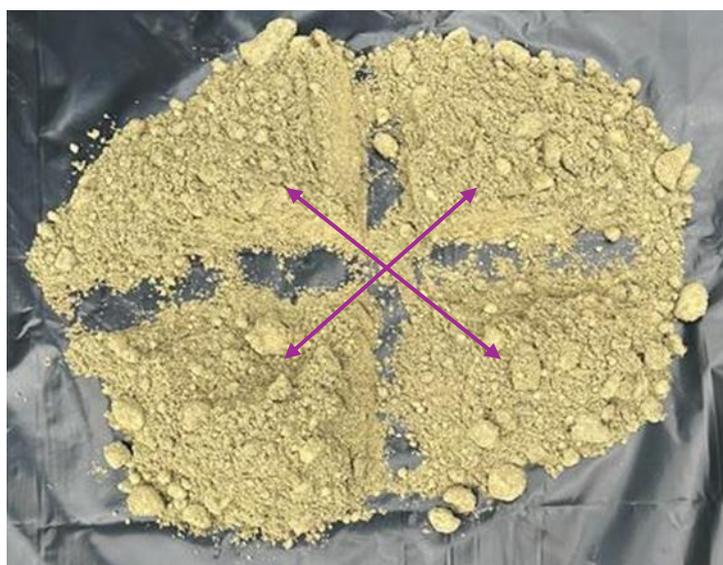
2.2 Preparación de las muestras

En Díaz y Pico [8] se trabajó con una muestra de relave proveniente de la Relavera Comunitaria El Tablón (RCET), que es un área de disposición de desechos mineros del distrito Zaruma-Portovelo. Se dispuso de 25 kg de material que se encontraban en forma de cúmulos endurecidos. Para preparar la muestra, fue necesario someterla a un proceso de separación o rotura utilizando un martillo de goma, hasta conseguir reducir los cúmulos.

El relave minero de la RCET es un conglomerado de desechos o residuos provenientes de diferentes plantas de beneficio del sector, para obtener una muestra representativa para la caracterización se debió realizar una selección por el método de cuarteo con la finalidad de homogeneizarla, que consiste en mezclar la muestra de tal manera que todos sus componentes queden unificados, luego dividirla en cuatro partes de igual contenido, finalmente se unen los extremos diagonales entre sí obteniendo dos muestras representativas de aproximadamente 12.5 kg cada una.

Figura 4

Proceso de homogenización de la muestra de relave



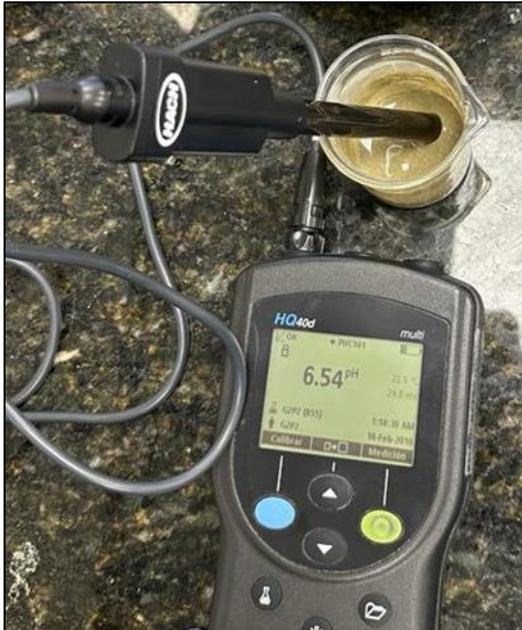
Nota. Fuente [8].

2.3 Caracterización del relave

En Pico y Díaz [8] previo a la caracterización de composición química del relave se necesitó de un proceso de secado para la muestra durante 48 horas, con la finalidad de sea más fácilmente manipulable al perder por completo la humedad.

La medición del pH en Díaz y Pico [8] se realizó tomando 30 gramos de relave seco y se elaboró una pasta agregándole agua hasta alcanzar un 30% de humedad para que se asemeje a la consistencia del relave al final del proceso de recuperación.

Figura 5
Medición del pH del relave



Nota. Fuente[8].

La determinación de la composición química del relave en Díaz y Pico [8] se realizó mediante tres métodos. El primero, para cuantificar los elementos mayores que componen el relave se realizó mediante el método de determinación de elementos mayores por XRF (fusión alcalina) (ASTM E1605-04); a continuación, para elementos menores el método de elementos por ICP-OES (digestión 4 ácidos) (ASTM E2941-21); finalmente, el método de determinación de Tierras Raras, Uranio y Torio por ICP-MS (Fusión Alcalina).

2.4 Preparación de las probetas

Para el trabajo de investigación de Pico y Díaz [8] se elaboró una muestra compuesta por cemento, relave, arena y agua. En la tabla 1 se muestra la composición de la mezcla. Se moldean probetas con forma cúbica de 50 mm de arista.

Tabla 1
Composición de la mezcla relave-cemento

Mezcla Relave-Cemento	
Relave	150 g
Cemento	600 g
Arena (aglutinante)	750 g
Agua	225 ml

Nota. Fuente [8].

La mezcla se prepara en un recipiente plástico, para integrar los componentes de manera uniforme hasta conseguir una pasta maleable y posterior colocarlas en moldes de bronce como lo indica la norma ASTM C109.

2.5 Ensayo de lixiviación

El ensayo de lixiviación realizado por Díaz y Pico [8] tuvo la finalidad de determinar la toxicidad de la mezcla relave-cemento. Para esto se preparó una solución de lixiviación, cuyo propósito es separar los metales pesados de la matriz sólida del material.

Las probetas elaboradas en los moldes son fragmentadas para reducir su tamaño a 4 mm o menos. Los fragmentos se adicionan a una solución de agua destilada de pH 7, que aproximadamente neutra. La relación entre los fragmentos y la solución, S/L, se establece en 10 para conseguir la mayor interacción entre el agua destilada y la mezcla relave-cemento, y por consecuencia un mejor proceso de lixiviación.

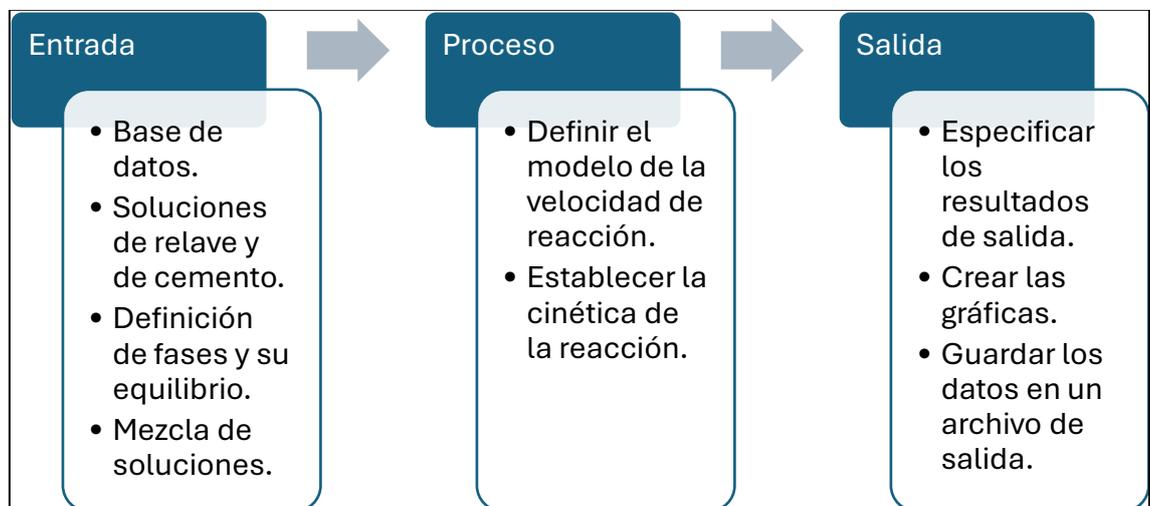
La solución con los fragmentos se deja en agitación suave durante 24 horas a una temperatura constante de 25 °C, así se favorece la difusión o liberación de las especies solubles desde el sólido hacia la solución.

Finalmente se consigue una solución de lixiviados la cual se lleva a un proceso de filtración mediante membranas de $0.6\ \mu\text{m}$ para separarla de los fragmentos de relave-cemento. Es importante eliminar completamente los sólidos de la solución para poder realizar el análisis de cuantificación de lixiviados.

2.6 Modelado de simulación numérica en PHREEQC

La simulación del modelamiento termodinámico en PHREEQC consiste en tres etapas, como se observa en la figura 6, la primera es la entrada de datos, la segunda es establecer el proceso que se llevará a cabo y la tercera consiste en especificar los datos de salida que se desea observar.

Figura 6
Esquema del proceso de simulación en PHREEQC



En la figura 7 se observa la selección de la base de datos, la definición de las soluciones tanto del relave (solution 1) como del cemento (solution 2), y la proporción de cada solución en la mezcla. La base de datos seleccionada fue MINTEQ ya que en esta se encuentran definidos los datos termodinámicos de cada elemento que componía la solución de relave, así como de las especies químicas que forman. Para cada solución, además de los elementos componentes con su concentración, se estableció un pH, una

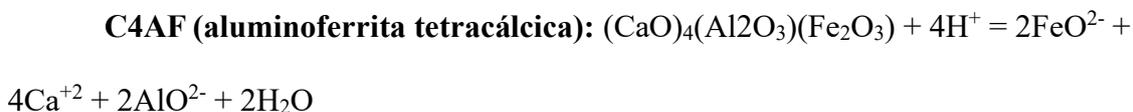
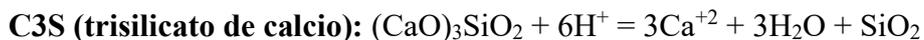
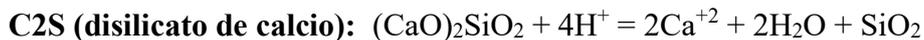
temperatura y el contenido de agua. La mezcla se definió con el comando MIX, siendo 20% de relave y 80% de cemento.

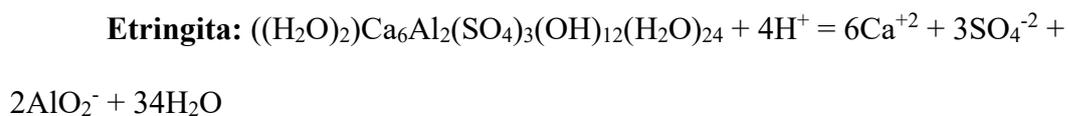
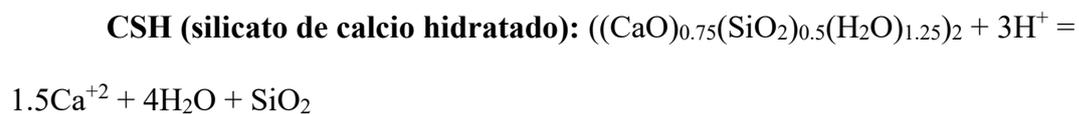
Figura 7

Definición de la base de datos, las soluciones y la mezcla

DATABASE c:\phreeqc\database\minteq.v4.dat	Solution 2
SOLUTION 1	water 0.225
water 0.225	pH 12.5
pH 6.54	temp 25.0
temp 25	units g/L
units g/L	Al 0.53
Al 26.38	C 0.12
As 0.213	Ca 9.062
Ba 0.295	Fe 0.396
Ca 23.040	K 0.09
Cd 0.030	Mg 0.279
Co 0.029	Na 0.042
Cr 0.065	S 0.212
Cu 1.415	Si 1.78
Fe 33.587	MIX
Hg 0.005	1 0.2
K 8.373	2 0.8
Mg 5.167	
Mn 1.330	
Na 2.257	
Pb 0.897	
S 31.353	
Sb 0.055	
Sr 0.040	
V 0.075	
Zn 2.619	

La figura 8 muestra la definición de las fases y su equilibrio al inicio de la reacción. En el bloque PHASES se definieron las fases que no estaban registradas en MINTEQ, para esto se consultó otra base de datos especializada en cementos denominada CEMDATA.





En EQUILIBRIUM_PHASES se estableció el índice de saturación (SI) de cada fase como cero y la cantidad inicial en moles de cada fase.

Tabla 2

Composición de fases para cemento portland ordinario tipo CEM I

Fases	Moles
C2S	0.0626
C3S	0.2621
C3A	0.0322
C4AF	0.0182
Yeso	0.0265

Nota. Fuente [12].

Figura 8

Definición de las fases y el equilibrio de fases

```

PHASES
C3S
  (CaO)3SiO2 + 6H+ = 3Ca+2 + H2O + H4SiO4
  log_k 73.405906
C2S
  (CaO)2SiO2 + 4H+ = 2Ca+2 + H4SiO4
  log_k 38.567691
C3A
  (CaO)3Al2O3 + 6H+ = 3Ca+2 + 2Al+3 + 6OH-
  log_k 71.013492
C4AF
  (CaO)4(Al2O3)(Fe2O3) + 10H+ = 2Fe+3 + 4Ca+2 + 2Al+3 + 10OH-
  log_k 50.893809
CSH
  ((CaO)0.75(SiO2)0.5(H2O)1.25)2 + 3H+ = 1.5Ca+2 + 2H2O + H4SiO4
  log_K 18.137305
Ettringite
  ((H2O)2)Ca6Al2(SO4)3(OH)12(H2O)24 + 12H+ = 6Ca+2 + 3SO4-2 + 2Al+3 + 38H2O
  log_K 11.100288

EQUILIBRIUM_PHASES
C3S 0 0.2621
C2S 0 0.0626
C3A 0 0.0322
C4AF 0 0.0182
Gypsum 0 0.0265
Portlandite 0 0
CSH 0 0
Ettringite 0 0

```

En el bloque RATES la velocidad de reacción se configuró mediante el modelo de Parrot y Killoh (ecuaciones 2.3 a 2.5) para la razón de disolución de las fases del clínker[12]. La razón controlante (R_t) es el valor más bajo de las ecuaciones 2.3-2.5 para cada paso de tiempo[12]. A y A_0 representan el área superficial del cemento y el área superficial de referencia ($385 \text{ m}^2/\text{kg}$) respectivamente[12]. T y T_0 son la temperatura de curado y la temperatura de referencia (293.15 K) respectivamente y la fracción de clínker hidratado en cada paso de tiempo está dado por la ecuación 2.1, donde t es el tiempo en días[12]. Se toma un valor arbitrario para α_{t-1} de 1×10^{-15} [12]. El efecto de la relación agua-cemento (w/c) es representada por el uso del factor $f(w/c)$ dado en la ecuación 2.2[12]. Los valores K , N y H usados para las ecuaciones 2.3-2.5 son los propuestos por Lothenbach que se muestran en la tabla 3[14]. En la figura 9 se observa el código del modelo usando el bloque RATES para el disilicato de calcio (C2S).

$$\alpha_t = \alpha_{t-1} + \Delta t \cdot R_{t-1} \quad (2.1)$$

$$\alpha_t > H \cdot w/c \rightarrow f(w/c) = (1 + 3.333 \cdot (H \cdot w/c - \alpha_t))^4; \text{ sino } f(w/c) = 1 \quad (2.2)$$

$$R_t = \frac{K}{N} (1 - \alpha_t) (-\ln(1 - \alpha_t))^{(1-N)} \cdot \frac{A}{A_0} \cdot \exp\left[\frac{E_a^m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \cdot \left(\frac{RH - 0.55}{0.45}\right)^4 \cdot f\left(\frac{w}{c}\right) \quad (2.3)$$

$$R_t = \frac{K(1 - \alpha_t)^{2/3}}{1 - (1 - \alpha_t)^{1/3}} \cdot \exp\left[\frac{E_a^m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \cdot \left(\frac{RH - 0.55}{0.45}\right)^4 \cdot f\left(\frac{w}{c}\right) \quad (2.4)$$

$$R_t = K(1 - \alpha_t)^N \cdot \exp\left[\frac{E_a^m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \cdot \left(\frac{RH - 0.55}{0.45}\right)^4 \cdot f\left(\frac{w}{c}\right) \quad (2.5)$$

Tabla 3*Valores para las ecuaciones de Parrot y Killoh*

Parámetro	C3S	C2S	C3A	C4AF
K3	1.5	0.5	1.0	0.37
N3	0.7	1.0	0.85	0.7
H	1.8	1.35	1.60	1.45
K4	1.1	0.7	1.0	0.4
N5	3.3	5.0	3.2	3.7
K5	0.05	0.02	0.04	0.015
Ea [J/mol]	41570	20785	54040	34087

Nota. Fuente [12].

Figura 9

Definición de la razón de disolución de las fases iniciales

```

RATES
C2S_rate
  -start
  10 REM  PARM(1) = specific surface area of C2S, m^2/kg C2S
  20 REM  M = the hydration degree
  30 a_i = M # current moles of the kinetic reactant
  40 R_i = 1e-15
  50 a = a_i + (0.01*R_i)
  60 if (a > 0.506) then fwc = (((0.506-a)*3.333)+1)^4 else fwc = 1
  70 r1 = 0.5*(1-a)*fwc
  80 r2 = ((0.7*((1-a)^0.67))/(1-((1-a)^0.33)))*fwc
  90 r3 = (0.02*((1-a)^5))*fwc
  95 print r1, r2, r3
  100 min = r1
  110 IF min > r2 THEN min = r2
  120 IF min > r3 THEN min = r3
  130 R_i = min
  140 rate_C2S = min*TIME/86400
  150 SAVE rate_C2S
  160 print rate_C2S
  -end

C2S
  -start
  10 rate = KIN("C2S_rate")*(1 - SR("C2S"))
  20 SAVE rate * time / 86400
  -end

```

En el bloque KINETICS, que se observa en la figura 10, se detallan la fórmula química de la fase, las moles iniciales, el parámetro de la reacción y la razón de disolución calculada en el bloque RATES.

Figura 10

Definición de la cinética de la cinética de la reacción de hidratación del cemento

```

KINETICS
C3S_rate
  -formula (CaO)3SiO2
  -M 0.2621
  -parms 385
C2S_rate
  -formula (CaO)2SiO2
  -M 0.0626
  -parms 385
C3A_rate
  -formula (CaO)3Al2O3
  -M 0.0322
  -parms 385
C4AF_rate
  -formula (CaO)4(Al2O3)(Fe2O3)
  -M 0.0182
  -parms 385
  -steps 1 60 300 600 1800 3600
INCREMENTAL_REACTIONS true

```

En la figura 11 se observan los bloques SELECTED_OUTPUT y USER_PUNCH que sirven para guardar y especificar los datos de salida respectivamente de la simulación en PHREEQC. Los datos se pueden guardar en un archivo .txt o .csv.

Figura 11

Definición de los datos de salida

```

SELECTED_OUTPUT
  -file output_solid_phases.txt
  -reset false
  -high_precision true
  -totals Ca Si Al Fe S(6)

USER_PUNCH
  -headings Time Mass_C3S Time Mass_C2S Time Mass_C3A
  10 PUNCH TOTAL_TIME/86400, (KIN("C3S_rate")/0.3751)
  20 PUNCH TOTAL_TIME/86400, (KIN("C2S_rate")/0.3751)
  30 PUNCH TOTAL_TIME/86400, (KIN("C3A_rate")/0.3751)
  40 PUNCH TOTAL_TIME/86400, (KIN("C4AF_rate")/0.3751)
  50 PUNCH TOTAL_TIME/86400, EQUI("Portlandite")
  60 PUNCH TOTAL_TIME/86400, EQUI("CSH")
  70 PUNCH TOTAL_TIME/86400, EQUI("Ettringite")

```

Mediante la función USER_GRAPH en PHREEQC se pueden generar gráficas para visualizar los resultados. En la figura 12 se tiene la configuración para generar una

gráfica que muestre el contenido de cada fase respecto al tiempo, así observar la disolución del clínker por la reacción de hidratación.

Figura 12

Definición de la gráfica de los resultados

```
USER_GRAPH 1
  -headings Time C3S C2S C3A C4AF Portlandite
  -axis_titles "Time (days)" "Phase volume (cm³ per 100 g)"
  -initial_solutions false
  -connect_simulations true
  -plot_concentration_vs x
  -start
10 GRAPH_X log(total_time/86400)
20 GRAPH_Y (KIN("C3S_rate")/0.3751)*100
30 GRAPH_Y (KIN("C2S_rate")/0.3751)*100
40 GRAPH_Y (KIN("C3A_rate")/0.3751)*100
50 GRAPH_Y (KIN("C4AF_rate")/0.3751)*100

  -end
  -active true
END
```

Capítulo 3

3. Resultados y análisis

3.1 Caracterización del relave

La caracterización del relave consistió en determinar su pH y su composición química. El pH del relave fue de 6.54 que se considera ligeramente neutro. En cuanto a la composición química del relave se determinaron sus elementos menores, tierras raras y elementos mayores, como se muestra en las tablas 4, 5 y 6, respectivamente. Se tiene una gran concentración de Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, S, Ti y Zn que vuelven al relave tóxico y un generador potencial de lixiviados.

Tabla 4
Composición de elementos menores

Determinación de Elementos Menores por ICP-OES					
Elemento	[mg/kg]	Elemento	[mg/kg]	Elemento	[mg/kg]
Au	<15.00	Fe	50380.00	S	47030.00
Ag	<12.50	Hf	<50.00	Sb	82.36
Al	39570.00	Hg	<8.00	Se	<20.00
As	319.60	K	12560.00	Sn	<10.00
Ba	442.35	Mg	7750.00	Sr	59.78
Be	<10.00	Mn	1994.50	Ta	<8.00
Bi	<3.00	Mo	<10.00	Te	<38.00
Ca	34560.00	Na	3385.50	Ti	1441.95
Cd	44.61	Nb	<3.00	Tl	<8.50
Co	44.10	Ni	<10.00	V	112.93
Cr	97.85	Pb	1346.00	W	380.00
Cs	<12.00	Pd	<8.00	Zn	3928.00
Cu	2122.50	Re	<50.00	Zr	70.00

Nota. Fuente [8].

Tabla 5
Composición de tierras raras

Determinación de Tierras Raras por ICP-MS					
Elemento	[mg/kg]	Elemento	[mg/kg]	Elemento	[mg/kg]
Ce	11.25	La	4.85	Tb	0.17
Dy	1.39	Lu	<0.04	Th	<0.61
Eu	0.57	Nd	5.95	Tm	0.07
Er	0.82	Pr	1.47	U	0.47
Ga	7.89	Rb	59.86	Y	8.65
Gd	1.57	Sc	8.50	Yb	0.62
Ho	0.24	Sm	1.31		

Nota. Fuente[8].

Tabla 6
Composición de elementos menores

Determinación de Elementos Mayores por XRF					
Elemento	%	Elemento	%	Elemento	%
Na₂O	0.35	P₂O₅	0.05	TiO₂	0.27
MgO	1.09	SO₃	1.07	Mn₂O₃	0.25
Al₂O₃	7.74	K₂O	1.86	Fe₂O₃	6.59
SiO₂	65.09	CaO	4.16		

3.2 Ensayo de lixiviación de las probetas de relave-cemento

En la tabla 7 se observa la concentración de elementos lixiviados. El Ca es el macroelemento que tiene la más alta concentración de lixiviación. Por otro lado, el S fue el único microelemento cuya concentración de lixiviados se pudo determinar, los demás

elementos estuvieron por debajo del límite de detección. Se evaluó la lixiviación de metales pesados como el Al y Cr. El alcance del ensayo de lixiviación no permitió determinar la lixiviación de otros metales pesados como el Pb o el Hg.

Tabla 7
Concentración de elementos lixiviados

MACRO ELEMENTOS	Ca [mg/L]	Mg [mg/L]	K [mg/L]	P [mg/L]	Fe [mg/L]
	137.21	BLD	20.83	0.56	BLD
MICRO ELEMENTOS	Zn [mg/L]	Mn [mg/L]	Ni [mg/L]	Cu [mg/L]	S [mg/L]
	BLD	BLD	BLD	BLD	10.5
METALES PESADOS	Al [mg/L]	Cd [mg/L]	Cr [mg/L]	BLD: Bajo el Límite de Detección	
	0.52	BLD	0.76		

Nota. Fuente [8].

Los resultados del ensayo de lixiviación permiten compararlos con los estándares de establecidos por la regulación ecuatoriana como el TULSMA (Texto Unificado de Legislación Secundaria de Medio Ambiente) y organismos internacionales como la OMS (Organización Mundial de la Salud). En la tabla 8 se puede observar que la concentración en el lixiviado de metales pesados como el Al y el Cr están por encima de las concentraciones máximas permitidas por el TULSMA y la OMS[8].

Tabla 8
Evaluación de la toxicidad de los lixiviados generados

Elementos	[mg/L]	Concentración	Concentración
		máxima permitida TULSMA [mg/L]	máxima permitida OMS [mg/L]
Al	0.52	0.1	0.2
Ca	137.21	-	-
Cd	BLD	0.001	0.003
Cr	0.76	0.032	0.05
Cu	BLD	0.005	2
Fe	BLD	0.3	0.3
K	20.83	-	-
Mg	BLD	-	-
Mn	BLD	0.1	0.5
Ni	BLD	0.025	0.02
P	0.56	10	-
S	10.5	250 (sulfatos)	250 (sulfatos)
Zn	BLD	0.03	3

Nota. Fuente [8].

3.3 Simulación del modelamiento termodinámico en PHREEQC

PHREEQC permite observar las especies que se forman a partir de los elementos que componen las soluciones acuosas cuando se alcanza el equilibrio termodinámico. En las tablas 9 y 10 se observa las concentraciones (molalidad) de las especies químicas formadas de elementos como el Al, Cd, Cr, Hg y Pb. El aluminio es el elemento con la mayor molalidad y principalmente se encuentra en forma de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Se tiene más cantidad de especies químicas solubles como los iones, que de especies químicas insolubles como los hidróxidos, sulfatos y carbonatos asociados con algunos de estos metales por ejemplo $\text{Cd}(\text{OH})_2$, HgCO_3 , PbSO_4 .

Tabla 9
Especies químicas precipitadas del Al, Cd y Cr

Especie	Molalidad	Especie	Molalidad	Especie	Molalidad
Al	$1.409 \cdot 10^0$	Cd	$8.646 \cdot 10^{-5}$	Cr	$4.050 \cdot 10^{-4}$
Al(OH)₄⁻	$1.409 \cdot 10^0$	Cd₂OH⁺³	$4.170 \cdot 10^{-5}$	Cr⁺²	$1.872 \cdot 10^{-22}$
Al(OH)₃	$9.278 \cdot 10^{-6}$	CdOH⁺	$1.908 \cdot 10^{-6}$	CrO₂⁻	$2.329 \cdot 10^{-4}$
Al(OH)₂⁺	$1.167 \cdot 10^{-9}$	Cd(OH)₂	$7.816 \cdot 10^{-7}$	Cr(OH)₄⁻	$1.715 \cdot 10^{-4}$
AlOH⁺²	$1.034 \cdot 10^{-14}$	Cd(OH)₃⁻	$3.274 \cdot 10^{-7}$	Cr(OH)₃	$6.281 \cdot 10^{-7}$
Al⁺³	$8.438 \cdot 10^{-24}$	Cd(OH)₄⁻²	$3.882 \cdot 10^{-8}$	Cr(OH)₂⁺	$2.576 \cdot 10^{-8}$
		Cd⁺²	$3.103 \cdot 10^{-9}$	Cr(OH)⁺²	$3.444 \cdot 10^{-10}$
		CdCO₃	$7.775 \cdot 10^{-11}$	Cr⁺³	$2.705 \cdot 10^{-12}$
		Cd(CO₃)₂⁻²	$6.262 \cdot 10^{-11}$	CrOHSO₄	$1.041 \cdot 10^{-39}$
		CdHCO₃⁺	$2.400 \cdot 10^{-14}$	KCrO₄⁻	$1.613 \cdot 10^{-15}$
		CdSO₄	$1.167 \cdot 10^{-33}$	NaCrO₄⁻	$1.015 \cdot 10^{-15}$
				CrO₄⁻²	$2.836 \cdot 10^{-17}$
				HCrO₄⁻	$1.501 \cdot 10^{-19}$
				H₂CrO₄	$1.669 \cdot 10^{-31}$
				Cr₂O₇⁻²	$8.833 \cdot 10^{-35}$

Tabla 10
Especies químicas del Hg y Pb

Especies	Molalidad	Especies	Molalidad
Hg	$8.076 \cdot 10^{-6}$	Pb	$1.402 \cdot 10^{-3}$
Hg(0)	$8.076 \cdot 10^{-6}$	Pb(OH)₄⁻²	$6.709 \cdot 10^{-4}$
Hg₂⁺²	$4.852 \cdot 10^{-23}$	Pb₄(OH)₄⁺⁴	$1.817 \cdot 10^{-4}$
Hg(OH)₂	$9.002 \cdot 10^{-16}$	Pb(OH)₃⁻	$3.782 \cdot 10^{-6}$
Hg(OH)₃⁻	$1.924 \cdot 10^{-18}$	Pb(OH)₂	$5.516 \cdot 10^{-7}$
HgOH⁺	$2.166 \cdot 10^{-22}$	PbOH⁺	$2.687 \cdot 10^{-7}$
Hg(CO₃)₂⁻²	$3.176 \cdot 10^{-25}$	Pb₂OH⁺³	$8.267 \cdot 10^{-9}$
HgCO₃	$9.245 \cdot 10^{-26}$	Pb₃(OH)₄⁺²	$1.056 \cdot 10^{-9}$
Hg⁺²	$8.851 \cdot 10^{-27}$	Pb(CO₃)₂⁻²	$1.431 \cdot 10^{-11}$
HgHCO₃⁺	$2.494 \cdot 10^{-31}$	PbCO₃	$4.566 \cdot 10^{-12}$
		Pb⁺²	$1.382 \cdot 10^{-12}$
		PbHCO₃⁺	$3.488 \cdot 10^{-15}$
		PbSO₄	$1.086 \cdot 10^{-36}$

A excepción del mercurio, los demás metales pesados tienen considerablemente mayor presencia de especies solubles que de insolubles como se observa en la tabla 11. Las especies solubles son las que tienen el potencial de ser lixiviados. Esto es importante ya que la gran cantidad de este tipo de especies químicas de Al, Cd, Cr y Pb indican una mayor posibilidad de generar lixiviados.

Tabla 11
Especies solubles e insolubles del Al, Cd, Cr, Hg y Pb

Metal Pesado	Especies Solubles	Especies Insolubles
Aluminio	38000 [mg/L]	0.250 [mg/L]
Cadmio	4.94 [mg/L]	0.0879 [mg/L]
Cromo	21 [mg/L]	0.0327 [mg/L]
Mercurio	$3.86 \cdot 10^{-13}$ [mg/L]	$1.81 \cdot 10^{-10}$ [mg/L]
Plomo	177 [mg/L]	0.114 [mg/L]

Una comparación entre la concentración de lixiviados de Al y Cr (tabla 7), y su respectiva concentración de especies químicas solubles (tabla 11), se obtiene se inmovilizó el 99.99% de Al y el 96.39% del Cr, como se indica en la tabla 12. Aún así, esta alta inmovilización no alcanza para estar por debajo del límite permitido de lixiviados, como ya se observó en la tabla 8.

Tabla 12
Metales pesados inmovilizados en la mezcla relave-cemento

Elementos	Experimental	Simulación	Porcentaje	Porcentaje
	[mg/L]	[mg/L]	Lixiviado	Inmovilizado
Al	0.52	38000	0.001%	99.99%
Cr	0.76	21	3.61%	96.39%

En la figura 13 se puede observar la disolución de las fases del clínker con el paso del tiempo. Las fases que primero se disuelven son el C3A y el C4AF, lo hacen alrededor del día 1, la fase C3A es la que controla el fraguado del cemento, es decir, su endurecimiento. La fase C2S normalmente se disuelve mucho tiempo después que la fase C3S. En este caso la fase C2S se disolvió a los 6 días, mientras que el C3S lo hizo a

los 10 días, estas dos fases son las encargadas de producir portlandita y CSH. En la figura 14 tenemos la precipitación de las fases de hidratación. La portlandita es la fase con mayor presencia de aproximadamente el 58%, esto le otorga al material una mayor alcalinidad. Por otro lado, la fase CSH, que determina la resistencia a la compresión, se encuentra en una proporción del 40% lo cual está por fuera de lo ideal que es entre el 50% al 60%, esto podría influir en que el material tenga propiedades mecánicas más bajas. Se obtuvo solo un 0.9% de etringita, que es una fase que precipita del C3A y el yeso, por lo tanto, contribuye al fraguado de la mezcla.

Figura 13

Disolución de las fases del clínker en el cemento

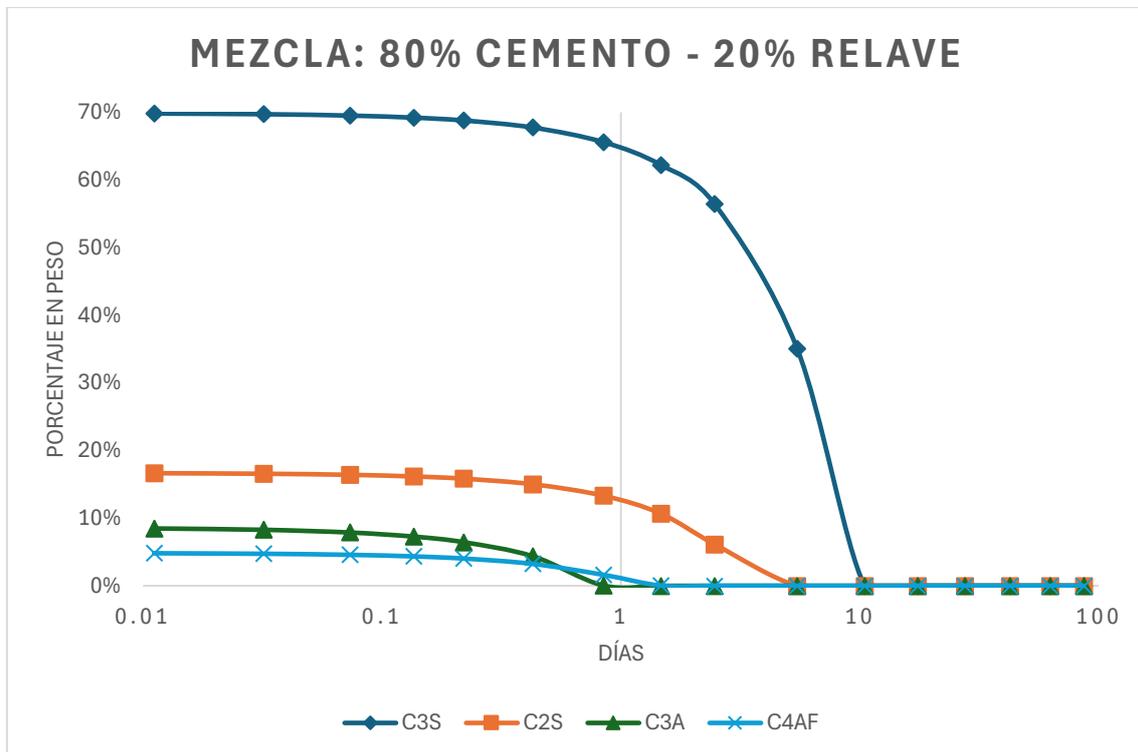
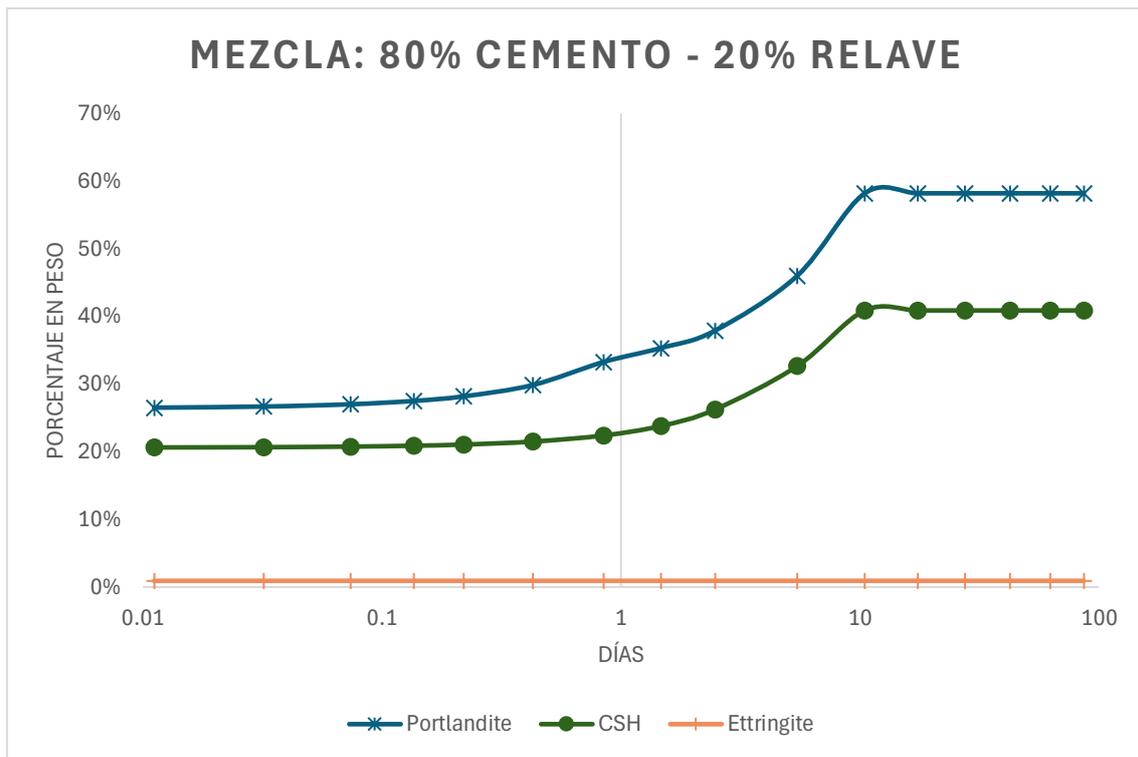


Figura 14
Precipitación de las fases hidratadas del cemento



Capítulo 4

4.1 Conclusiones y recomendaciones

Los resultados obtenidos en el presente trabajo sobre el modelamiento termodinámico del relave minero como complemento del cemento permitieron realizar las siguientes conclusiones.

4.1.1 Conclusiones

- La caracterización del relave minero procedente de la RCET permitió el modelamiento termodinámico para simular el comportamiento de lixiviación de los metales pesados mediante la concentración de las especies químicas que se forman. Se determinó la solubilidad de metales pesados como el Al, Cd, Cr, Hg y Pb; así como, su movilidad para ser potencialmente lixiviados. En este sentido, el aluminio es el metal más crítico por su elevada cantidad de especies solubles. Sin embargo, su porcentaje de inmovilización fue de 99.99%. Mientras que el cromo tiene una inmovilización del 96.39%. Estos resultados muestran que el uso de un software de modelado geoquímico como PHREEQC permite realizar una evaluación integral con otros ensayos de lixiviación.
- Con el modelado termodinámico se pudo observar la influencia del relave en la reacción de hidratación del cemento. La fase C2S que generalmente tiene una disolución más lenta, se disolvió completamente antes que la fase C3S la cual tiende a reaccionar rápidamente con el agua. La disolución completa de C3A y C4AF se da aproximadamente al día 1, siendo este el tiempo de fraguado de la mezcla. La mayor formación de 58% de portlandita indica que la mezcla tiene una alta alcalinidad, favoreciendo la pasivación del acero en estructuras reforzadas. La formación de CSH es de aproximadamente 40% que se

considera baja ya que en el OPC está entre el 50-60%, por lo tanto, presentará propiedades mecánicas más bajas.

- Los resultados obtenidos permiten evaluar la viabilidad de utilizar relaves mineros en mezcla con el cemento. Así, se determina que para una mezcla de 80% cemento con 20% relave de la RCET no es viable dado la lixiviación del Al, Cd y Cr que están por encima del límite permitido por la OMS y la regulación ecuatoriana, además que la menor proporción de CSH formado indica que el material podría presentar una menor resistencia a la compresión.

4.1.2 Recomendaciones

- Las algas tienen la capacidad de ser biorremediadores de metales pesados, por lo tanto, es posible su aplicación como un tratamiento complementario para disminuir la lixiviación en estos materiales.
- La composición del relave depende del sitio y la actividad de extracción, entonces es importante el estudio con los relaves de otras zonas para conocer su viabilidad como material de construcción.
- La adición de materiales puzolánicos (como cenizas volantes o microsílíce) puede incrementar la proporción de CSH al reaccionar con la Portlandita, aumentando así la resistencia a la compresión de material de relave-cemento.
- La caracterización del relave permitió conocer una gran presencia de aluminatos y silicatos, por lo tanto, se puede incluir la adición de activadores alcalinos para sintetizar geopolímeros y modelar su comportamiento para determinar si se logra obtener un material viable y sostenible.

Referencias

- [1] C. Jiang, A. Wang, X. Bao, T. Ni, y J. Ling, «A review on geopolymers in potential coating application: Materials, preparation and basic properties», *Journal of Building Engineering*, vol. 32, p. 101734, nov. 2020, doi: 10.1016/j.jobbe.2020.101734.
- [2] Lucero Karen, «La construcción un pilar de la economía debilitado por la pandemia», revista GESTIÓN.
- [3] E. Martens, D. Jacques, T. Van Gerven, L. Wang, y D. Mallants, «PHREEQC Modelling of Leaching of Major Elements and Heavy Metals From Cementitious Waste Forms», *Materials Research Society*, vol. 1107, 2008.
- [4] C. E. Halim, S. A. Short, J. A. Scott, R. Amal, y G. Low, «Modelling the leaching of Pb, Cd, As, and Cr from cementitious waste using PHREEQC», *J Hazard Mater*, vol. 125, n.o 1-3, pp. 45-61, oct. 2005, doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.05.046.
- [5] Ministerio del Ambiente, «LÍNEA DE BASE NACIONAL para la Minería Artesanal y en Pequeña Escala de Oro en Ecuador, Conforme la Convención de Minamata sobre Mercurio», feb. 2020.
- [6] J. A. Núñez Romero, D. S. Burbano Morillo, y J. F. Jácome Calderón, «PLAN DEL CIERRE DE LA RELAVERA COMUNITARIA “EL TABLÓN”, PROVINCIA DEL ORO, ECUADOR.», *Perfiles*, vol. 1, n.o 27, pp. 59-68, feb. 2022, doi: 10.47187/perf.v1i27.150.
- [7] D. E. Morocho Piedra, «Aprovechamiento de relaves con fines de agregados en la fabricación de adoquines a partir de la composición mineralógica en la planta de beneficio Alto Vizcaya.», Universidad Nacional de Loja, Loja, 2023.
- [8] K. M. Díaz Medina y O. P. Pico Carrasco, «Inmovilización de metales de transición de los relaves mineros a través de geopolímeros como alternativa de reciclaje en la Relavera Comunitaria “El Tablón” Portovelo-El Oro, Ecuador.», Escuela Superior Politécnica del Litoral, Guayaquil, 2024.
- [9] P. Blanc, A. Lach, A. Lassin, M. Falah, R. Obenaus-Emler, y S. Guignot, «Modeling hydration of mine tailings: Production of hydraulic binders from alkali-activated materials», *Cem Concr Res*, vol. 137, p. 106216, nov. 2020, doi: 10.1016/j.cemconres.2020.106216.
- [10] S. Schlögl, P. Diendorfer, A. Baldermann, y D. Vollprecht, «Use of industrial residues for heavy metals immobilization in contaminated site remediation: a brief review», *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 20, n.o 2, pp. 2313-2326, feb. 2023, doi: 10.1007/s13762-022-04184-x.
- [11] G. Mawire, R. McDonald, P. Austin, A. Mukherjee, L. Esteban, y N. Dhami, «Recycling of mine tailings as supplementary cementitious material: Impact of mine tailings’ mineralogy on hydration behaviour and phase assemblage

of Ordinary Portland cement blends», *Cleaner Materials*, p. 100288, dic. 2024, doi: 10.1016/J.CLEMA.2024.100288.

- [12] N. Holmes, M. Tyrer, R. West, A. Lowe, y D. Kelliher, «Using PHREEQC to model cement hydration», *Constr Build Mater*, vol. 319, feb. 2022, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.126129.
- [13] J. Haas y A. Nonat, «From C–S–H to C–A–S–H: Experimental study and thermodynamic modelling», *Cem Concr Res*, vol. 68, pp. 124-138, feb. 2015, doi: 10.1016/j.cemconres.2014.10.020.
- [14] B. Lothenbach, G. Le Saout, E. Gallucci, y K. Scrivener, «Influence of limestone on the hydration of Portland cements», *Cem Concr Res*, vol. 38, n.o 6, pp. 848-860, jun. 2008, doi: 10.1016/j.cemconres.2008.01.002.