

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra

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.

PROYECTO DE TITULACIÓN

Previo la obtención del Título de:

**Magíster en Minas Mención Mineralurgia y Metalurgia
Extractiva**

Presentado por:

Katherine Michelle Díaz Medina

Oswaldo Patricio Pico Carrasco

GUAYAQUIL - ECUADOR

Año: 2024

DEDICATORIA

El presente proyecto lo dedico a Dios, a mis padres y a la noble ESPOLE por permitir mejorar mis conocimientos a nivel profesional.

Patricio Pico

El presente proyecto lo dedico a Dios, por su infinita misericordia en mi vida, a mi papi Marcos, Marquito, Andy y tía Miry por acompañarme en este proceso, y a la vida, que me ha dado nuevas sonrisas, ganas y buen viento.

Michelle Díaz

AGRADECIMIENTOS

Mi más sincero agradecimiento a Michelle por su apoyo en todas las etapas que conllevaron al desarrollo y culminación de este proyecto investigativo.

Patricio Pico

A mi papi Marcos, Patricio, Mary, don Didio, Kevin, Davis, Johana, Carolina y al equipo FICT, a todos gracias por sus conocimientos, tiempo y paciencia.

Michelle Díaz

Nuestro agradecimiento al PhD Mauricio Cornejo por su apoyo y guía al compartir su conocimiento con nosotros y contribuir con nuestro progreso profesional.

DECLARACIÓN EXPRESA

“Los derechos de titularidad y explotación, nos corresponde conforme al reglamento de propiedad intelectual de la institución; *Katherine Michelle Díaz Medina* y *Oswaldo Patricio Pico Carrasco* damos nuestro consentimiento para que la ESPOL realice la comunicación pública de la obra por cualquier medio con el fin de promover la consulta, difusión y uso público de la producción intelectual”

Katherine Michelle
Díaz Medina

Oswaldo Patricio
Pico Carrasco

EVALUADORES

Mauricio Cornejo, PhD.
PROFESOR TUTOR

Dra. Pía Hernández
PROFESOR EVALUADOR

Samantha Jiménez, PhD.
PROFESOR EVALUADOR

RESUMEN

La industria minera mundial reconoce su potencial para contribuir significativamente al desarrollo económico de los países donde opera, ofreciendo importantes beneficios económicos. Sin embargo, la explotación inadecuada puede acarrear efectos adversos sobre el medio ambiente y la salud humana, como lo evidencian casos en Ecuador donde métodos tradicionales de extracción en el distrito minero Zaruma – Portovelo han causado contaminación significativa con cianuro y mercurio. Este proyecto tiene como objetivo evaluar la efectividad de los geopolímeros en la inmovilización de metales de transición presentes en los relaves mineros de la Relavera Comunitaria "El Tablón" en Portovelo - El Oro como alternativa para reducir los desechos mineros y convertirlos en materiales de construcción. Se plantea que la formación de geopolímeros por medio de la activación con soluciones alcalinas puede inmovilizar los metales de transición en los relaves evitando una contaminación ambiental. Para esto se realizó la caracterización física, química y mineralógica de los relaves, se diseñaron mezclas de relave junto a cemento portland, arcillas alumínicas y una solución activadora para provocar la geopolimerización, posteriormente fueron expuestas a pruebas de laboratorio que incluyeron ensayos de compresión, difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, espectroscopía infrarroja, y microscopía óptica. Los resultados indicaron que, para estos relaves bajo las condiciones y el tiempo de estudio, las mezclas desarrollaron carbonatación ayudando a inmovilizar de mejor manera los metales de transición, y presentaron propiedades mecánicas ideales para formar hormigones para construcciones convencionales.

Palabras clave: geopolímeros, inmovilización de metales, relaves mineros, materiales de construcción, reducir, desechos mineros.

ABSTRACT

The global mining industry recognizes its potential to significantly contribute to the economic development of the countries where it operates, offering important economic benefits. However, inadequate exploitation can lead to adverse effects on the environment and human health, as evidenced by cases in Ecuador where traditional extraction methods in the Zaruma – Portovelo mining district have caused significant contamination with cyanide and mercury. This project aims to evaluate the effectiveness of geopolymers in immobilizing transition metals present in the mining tailings of the "El Tablón" Community Tailings Facility in Portovelo - El Oro as an alternative to reduce mining waste and convert it into construction materials. It is proposed that the formation of geopolymers through activation with alkaline solutions can immobilize transition metals in the tailings, preventing environmental contamination. For this, the physical, chemical, and mineralogical characterization of the tailings was carried out, tailings mixtures were designed with Portland cement, alumina clays, and an activating solution to induce geopolymerization, and subsequently subjected to laboratory tests that included compression tests, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy, and optical microscopy. The results indicated that, for these tailings under the conditions and time of study, the mixtures developed carbonation, helping to better immobilize transition metals, and exhibited ideal mechanical properties to form concrete for conventional constructions.

Keywords: *geopolymers, metal immobilization, mine tailings, construction materials, reduce, mining waste.*

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	I
<i>ABSTRACT</i>	II
ÍNDICE GENERAL.....	III
SIMBOLOGÍA	V
ABREVIATURAS	VI
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VII
ÍNDICE DE TABLAS	VIII
CAPÍTULO 1	9
1. INTRODUCCIÓN	9
1.1 Descripción del problema	11
1.2 Justificación del problema.....	12
1.3 Objetivos.....	13
1.3.1 Objetivo General.....	13
1.3.2 Objetivos Específicos.....	14
1.4 Marco teórico	14
1.4.1 Zona de estudio	14
1.4.2 Marco geológico	15
1.4.3 Pasivos ambientales mineros	17
1.4.4 Geopolimerización	17
CAPÍTULO 2.....	24
2. METODOLOGÍA	24
2.1 Diseño del experimento	25
2.1.1 Recolección y preparación de las muestras	25
2.1.2 Caracterización del relave	26
2.1.3 Elaboración de probetas.....	29

2.1.4	Preparación de los moldes	31
2.1.5	Proceso de ruptura de las muestras	31
2.1.6	Ensayo de lixiviación.....	32
2.1.7	Caracterización de geopolímeros	34
CAPÍTULO 3.....		35
3.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	35
3.1	Caracterización del relave minero	35
3.1.1	Caracterización física.....	35
3.1.2	Caracterización química	37
3.1.3	Caracterización mineralógica.....	38
3.2	Resistencia mecánica	38
3.3	Ensayos de Lixiviación.....	39
3.4	Caracterización del geopolímero	41
3.5	Discusión de resultados.....	49
CAPÍTULO 4.....		52
4.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	52
4.1	Conclusiones	52
4.2	Recomendaciones	54
CAPÍTULO 5.....		55
5.	BIBLIOGRAFÍA	55

SIMBOLOGÍA

Ag	Plata
Al	Aluminio
AlO ₄	Tetraóxido de aluminio
Ba	Bario
°C	Grados centígrados
C	Carbono
Ca	Calcio
Cd	Cadmio
cm ³	Centímetros cúbicos
Cr	Cromo
Cu	Cobre
Fe	Hierro
g	Gramos
H	Hidrógeno
Hg	Mercurio
K	Potasio
kg	Kilogramo
MPa	Mega Pascales
N	Norte
Na	Sodio
O	Oxígeno
Pb	Plomo
pH	Potencial de Hidrógeno
S	Azufre
Si	Silicio
SiO ₄	Tetraóxido de silicio
Ti	Titanio
W	Wolframio
Zn	Zinc

ABREVIATURAS

ARCOM	Agencia de Regulación y Control Minero
ASTM	American Society for Testing and Materials
FTIR	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
ICP-MS	Espectrometría de Masas con Plasma Inducido
ICP-OES	Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Inducido
INIGEMM	Instituto Nacional de Investigación Geológico Minero y Metalúrgico
MAE	Ministerio del Ambiente, Agua y Transición Ecológica
OMS	Organización Mundial de la Salud
PAM	Pasivos Ambientales Mineros
RCET	Relavera Comunitaria El Tablón
RM	Relave Minero
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
TGA	Análisis Termogravimétrico

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Proceso de geopolimerización	21
Figura 2.1	Esquema metodológico experimental de la investigación.....	24
Figura 2.2	Método de cuarteo para representación de muestra sólida.	26
Figura 2.3	Instrumental y medición de pH.	27
Figura 2.4	Ensayo de granulometría. Tamizador Tyler Ro Tap RX-29	28
Figura 3.1	Curva granulométrica de la muestra PD-001.....	36
Figura 3.2	Esquemas de difracción de rayos X.....	43
Figura 3.3	Gráficas del análisis termogravimétrico	45
Figura 3.4	Esquemas de espectroscopia por infrarrojos.....	47
Figura 3.5	Imágenes SEM de las mezclas en base a RM	48
Figura 3.6	Imágenes del microscopio óptico en geopolímeros	48

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Mezclas para la elaboración de probetas.	30
Tabla 2 Proporciones de las mezclas para la elaboración de las probetas a ensayarse.	30
Tabla 3 Edad y Tolerancia para ensayos de resistencia a la compresión simple.....	32
Tabla 4 Elementos químicos de la muestra PD-001.....	37
Tabla 5 Comparación de resistencia de especímenes ensayados con valores de la NEC-SE-HM de 2015.....	39
Tabla 6 Concentración de elementos macro, micro y metales pesados del ensayo de lixiviación.	40
Tabla 7 Comparación de los datos obtenidos en el ensayo de lixiviación con relación al TULSMA.....	50

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

La mayor prioridad de la industria minera, es tener conciencia del potencial que tiene el sector minero para contribuir con el desarrollo y brindar importantes beneficios económicos a los países de todo el mundo donde tiene lugar esta actividad (MMSD, 2001).

Sin embargo, una explotación inadecuada puede causar efectos negativos y producir afectaciones sobre el ambiente y los seres humanos como lo indica (Alcivar, 2015) "la actividad minera en cantones como Zaruma y Portovelo se ha desarrollado de manera tradicional con la extracción del oro con tratamientos a base de cianuro y mercurio", llegando a formar parte del 19,45 % de la contaminación al agua en la provincia de El Oro.

En el Ecuador, la actividad minera usualmente deja los desechos mineros expuestos a entornos de minería abandonada o inactiva, en condiciones climáticas típicas de trópico como son altas temperaturas, constantes precipitaciones y humedad en depósitos dispuestos anti técnicamente, lo cual provoca en cortos periodos de tiempo la generación de productos tóxicos como la lixiviación de los minerales metálicos remanentes, provocando una contaminación ambiental generalizada afectando no solo los sitios aledaños sino también lugares alejados de la fuente de contaminación y estos constituyen un riesgo potencial para las salud, formando grandes montañas de

escombros o piscinas de relaves, las mismas que en la mayoría de los casos no tienen un tratamiento post depósito.

La economía circular se ha planteado como un marco de desarrollo que contribuye a la sostenibilidad de la industria minera. Por lo tanto, una alternativa viable para disminuir esta contaminación sería el reciclaje y transformación de estos desechos mineros mediante la formación de geopolímeros transformándolos en materiales de construcción de bajo costo con una mayor eficiencia energética y un bajo impacto ambiental.

La geopolimerización es la técnica que utilizan países mineros como Perú, México, Chile para reutilizar a los desechos mineros, transformándolos en materias primas no nocivas para su uso en otras aplicaciones.

Recientes estudios realizados por el Instituto de Ingenieros de Minas del Perú fueron presentados en el V Seminario Peruano de Geoingeniería del año 2021, mostrando que se puede lograr la producción de materiales geopolímeros a partir de la interacción química de aluminosilicatos y soluciones alcalinas como el hidróxido de sodio con resultados interesantes (Yibrán Perera et al., 2021).

El Tecnológico Nacional de México en Celaya ha comprobado que los geopolímeros dependiendo de su composición y manufactura, pueden ser usados como materiales aislantes para recubrimientos térmicos en construcciones que requieran menos peso. Además, afirman que los geopolímeros tienen propiedades hidrofóbicas y

otros usos en el tratamiento de aguas residuales para separación de metales contaminantes ((Martínez, 2022).

En el Ecuador, la elaboración de geopolímeros a partir de relaves mineros es un tema de investigación muy poco estudiado a pesar de presentarse como una alternativa viable al manejo de residuos industriales, en especial mineros, debido a que es una nueva tecnología. Sin embargo, existen una cantidad significativa de estudios publicados basado en la elaboración de hormigones de geopolímeros a partir de zeolitas naturales con el objetivo de minimizar el uso de las canteras de caliza que presentan características factibles para la inmovilización de metales de transición (Chang, 2017).

1.1 Descripción del problema

La explotación de recursos mineros en el Ecuador y su creciente desarrollo, históricamente ha generado desechos mineros como las escombreras y piscinas de relaves, acumulados de manera antitécnica y frecuentemente abandonados sin remediación, al no darse un cierre adecuado han llegado a convertirse en un pasivo ambiental.

En el distrito minero Zaruma-Portovelo existen alrededor de 80 plantas de beneficio que desde el año 2014 depositan sus residuos mineros en la Relavera Comunitaria El Tablón (RCET), cuya capacidad es de 3 millones de toneladas. Hoy en día la relavera se encuentra al 80% de su capacidad total (Bravo, 2022).

Tomando en consideración el aumento en la explotación de recursos minerales en el Ecuador hay un progresivo crecimiento entre las plantas de beneficio y los desechos

mineros, que podrían sobrepasar la capacidad de la RCET en los siguientes 10 años, obligando a la ubicación y construcción de nuevos y extensos centros de acopio de residuos mineros si no se da una alternativa de reciclaje a estos residuos (INIGEMM, 2013).

Actualmente, una alternativa para enfrentar este desafío sería el reciclaje y transformación de estos desechos mineros a geopolímeros y usarlos como insumos de bajo costo, mayor eficiencia energética y bajo impacto ambiental en el campo de la construcción.

1.2 Justificación del problema

De acuerdo con el problema descrito, el sector minero en el Ecuador continuará desarrollándose y el volumen de relaves para almacenar seguirá en aumento, la disposición antitécnica de estos desechos mineros podría no sólo generar contaminación ambiental irreversible, sino también sitios como las relaveras puedan presentar fallos estructurales sin previo aviso a consecuencias de sismos o condiciones climáticas extremas, provocando desastres y accidentes. Un ejemplo de lo que podría pasar ocurrió en la comunidad de Brumadinho - Brasil en enero del 2019, donde la estructura de la relavera colapsó dejando 120 muertos, 226 desaparecidos y daños definitivos al medio ambiente afectando 270 hectáreas de terreno (BBC, 2019).

Con el desarrollo de los geopolímeros se busca fabricar materiales de resistencia y durabilidad a partir de relaves en mezcla con soluciones altamente alcalinas. La

reacción consiste en generar un proceso de polimerización a partir de la reacción de silicatos de alúmina con una solución de pH elevado generando una red polimérica tridimensional que será curada a óptimas temperaturas generando un agregado o aglutinante con propiedades iguales o superiores a los materiales de construcción usados actualmente. Con la manufactura de geopolímeros, los metales de transición que forman parte de los relaves de mina serían atrapados en la red tridimensional de aluminosilicatos hidratados que se forma, evitando que se pongan en solución en contacto con agua.

A partir de la inmovilización de metales de transición en los RM y transformarlos en geopolímeros, se podría reducir el volumen de residuos mineros que, actualmente son fuente de contaminación, y el número de pasivos ambientales en Ecuador, presentando un beneficio extra para la empresa dueña de los relaves, al darle un nuevo uso a estos materiales, y a la sociedad en general. Se espera que la manufactura de los geopolímeros usando relaves de mina se presente como una nueva alternativa de materiales para construcción para zonas donde se asientan las actividades mineras, generalmente alejadas de los centros de producción de cemento, además con mejores características técnicas como son el aislamiento térmico, bajo peso y de menor costo.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

- Evaluar la efectividad de los geopolímeros en la inmovilización de metales de transición presentes en los relaves mineros de la Relavera Comunitaria “El Tablón”

Portovelo - El Oro, Ecuador, como alternativa sostenible y segura de reciclaje de los residuos mineros.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar los relaves mineros de la Relavera Comunitaria “El Tablón” mediante ensayos de laboratorio, para conocer los parámetros físicos, químicos y la composición mineralógica iniciales.
- Diseñar mezclas mediante la variación de las proporciones de los componentes, para determinar sus propiedades físicas y químicas.
- Evaluar las mezclas mediante análisis de lixiviación para conocer la capacidad de inmovilización de metales de transición.
- Analizar la factibilidad de uso de los geopolímeros como material de construcción en zonas mineras del Ecuador, mediante la norma vigente NEC 2015.

1.4 Marco teórico

1.4.1 Zona de estudio

La zona de estudio está ubicada en el cantón Portovelo, en la provincia de El Oro, específicamente el distrito Zaruma - Portovelo. Este Distrito Minero es considerado uno de los más grandes e importantes del país, y abarca los cantones Zaruma y Portovelo, cuya área de influencia se encuentra en Arcapamba, Botoneros, Buza, Ciudadela El Obrero, Curipamba, El Pache, El Paraíso, El Salado, La Florida, Malvas, Minas Nuevas, Portovelo, Puente Negro, Santa Cecilia, Vía Puente de Buza (ARCOM, 2019).

La Relavera Comunitaria El Tablón entró en funcionamiento en el año 2014 proveyendo almacenamiento para 30 millones de toneladas de desechos mineros en 10 años. Actualmente está aproximadamente al 80% de su máxima capacidad (Bravo, 2022) y cuenta con el almacenamiento de relaves mayoritariamente provenientes de las plantas de beneficio aledañas dentro del Distrito Minero Zaruma - Portovelo (ARCOM, 2019).

1.4.2 Marco geológico

En el Distrito Minero Zaruma - Portovelo, se encuentra en el Complejo Metamórfico de El Oro que está compuesto por afloramientos de rocas metamórficas, ígneas y sedimentarias con datación Paleozoica hasta Cuaternaria con bajo a medio grado de metamorfismo como gneises, esquistos y filitas; dividido al sur por la Unidad El Tigre y la Unidad La Victoria al Norte la misma que está intruida por rocas Triásicas como las anfibolitas basálticas de la Unidad Piedras y los granitos de Moromoro (ARCOM, 2019).

Localmente el Distrito Minero Zaruma-Portovelo, está conformado por rocas volcánicas como andesitas basálticas de textura porfirítica y brechas con tobas cristalinas de la Unidad Portovelo (Pratt, Figueroa, & Flores, 1997).

Estructuralmente el Distrito Zaruma-Portovelo está regido por dos sistemas de fallas, Piñas-Portovelo y la falla Puente de Buza-Palestina. La falla Piñas-Portovelo es una falla de cabalgamiento con una longitud aproximada de 40 km y azimuth de 295° aproximadamente separa al Grupo Saraguro del Complejo Metamórfico de El Oro. Este

desplazamiento demuestra un salto vertical de 3 km entre Piñas y Zaruma; al Oeste de Piñas, la falla tiene un alto buzamiento, entre Piñas y Salatí y al Este de Portovelo, continúa siendo una falla de cabalgamiento con tendencia al Sur y buzamiento hacia el Norte. La falla Puente Buza-Palestina, es paralela en rumbo a la Falla Piñas-Portovelo, con una extensión aproximada de 10 km (ARCOM, 2019).

En cuanto a la asociación mineralógica se ha identificado sulfuros como piritita (FeS_2), calcopiritita (CuFeS_2), arsenopiritita (FeAsS), además de feldespatos potásico (AlSi_3O_8) K-Na-Ca), cuarzo (SiO_2), plagioclasas (Si_3AlO_8) Na-Ca, clorita, óxidos de hierro (FeO), carbonatos de calcio (CaCO_3), así como también minerales de mena tales como oro (Au), plata (Ag) (ARCOM, 2019).

La mineralización se da principalmente en vetas de rumbo entre $\text{N}15^\circ\text{O}$ a $\text{N}50^\circ$, localizadas en sectores como El Sesmo, La Calderona, El Calvario, El Higuerón, Las Guadúas, Miranda, Palacios, Vizcaya y Los Murciélagos. Actualmente, las actividades minero-extractivas se dan en vetas de rumbo entre $\text{N}10^\circ\text{E}$ y 80°E . tales como, Miranda, Pillacela, Mercadillo, Cascada, Tamayo, Portovelo, Abundancia, Agua Dulce, Cantabria, Soroche, Jorupe, San León, Barbasco, Curipamba, La Bomba, La Bomba de Pacchapamba, Quebrada del Banco, Toscón Blanco, Vizcaya, Tres Reyes, Sansón, Konkof, la Octubrina, Fortuna, Elizabeth, Tablón, Murciélagos, Castillo, Ernesto, Nudo, Matalanga (ARCOM, 2019).

1.4.3 Pasivos ambientales mineros

Según el Grupo de Expertos en Pasivos Ambientales Mineros de ASGMI, los residuos mineros que, en la actualidad se encuentre en entornos de minería abandonada o inactiva, constituyen un riesgo potencial permanente para la salud y seguridad de la población, para la biodiversidad y para el medio ambiente, son conocidos como pasivos ambientales mineros, PAM (ASGMI, 2022) y están constituidos por desmontes, escombreras, relaves, desechos y escorias que resulten de las actividades minero-metalúrgicas y su titular minero puede hacer uso libre de estos (MAE, 2009).

Los desechos mineros son grandes volúmenes de escombros, ya sean estériles o de baja ley, que se encuentran en los relaves mineros o colas compuestos por residuos finos y agua resultante de procesos de lixiviación y concentración que contienen aún pero en poca cantidad metal valioso (ASGMI, 2022), almacenados en grandes reservorios de manera definitiva, cuyo tratamiento post depósito representa cuantiosas sumas de dinero para las empresas mineras, que en la mayoría de las ocasiones no sigue un procedimiento adecuado para el tratamiento de estos desechos generando cambios en el ambiente.

1.4.4 Geopolimerización

La geopolimerización es un proceso químico que utiliza residuos industriales a base de aluminosilicatos para convertirlos en materiales mecánicamente resistentes e inertes que son una alternativa de los materiales de construcción a base de cemento

ordinario Portland. Los materiales geopoliméricos son materiales inorgánicos basados en silicatos y aluminatos activados alcalinamente que pueden tener una amplia gama de aplicaciones en la construcción, minería, medio ambiente, entre otros campos (Provis et al., 2015). Desde su descubrimiento a finales de la década de 1950, los geopolímeros han sido objeto de un interés creciente debido a su potencial como materiales alternativos sostenibles y respetuosos con el medio ambiente (Duxson et al., 2007).

Los geopolímeros logran activarse mediante soluciones básicas en condiciones de temperatura y presión constante, dando como resultados materiales con elevadas resistencias mecánicas, se trata de polímeros sintéticos inorgánicos capaces de lograr amorfas redes de tetraedros alternados de AlO_4 y SiO_4 que, generalmente se encuentran en la alúmina y sílice, las mismas que pueden verse afectadas debido a las proporciones de los aditivos utilizados (Qaidi et al., 2022).

Debido a la alta demanda de materiales de construcción, el sector minero ha tenido un gran crecimiento en los últimos años, esto se puede constatar en las cifras de exportaciones. Durante el 2021 la minería fue el cuarto rubro más representativo en exportaciones, cuyo valor fue de USD 2 092 millones, con el 7,84% de las exportaciones totales del país, solo por detrás del petróleo, camarón y banano. Las exportaciones mineras en 2021 superaron toda expectativa del Ministerio de Energía y Minas, ya que se esperaba exportaciones por alrededor de USD 1 591 millones y las cifras reales las superaron en un 31% (Delaune & Costa, 2021).

Por otro lado, problemas en el medio ambiente ocasionados por los relaves de mina debido a su acumulación antitécnica en las cercanías de zonas pobladas, el uso de estos residuos usando materia prima local para desarrollar materiales de construcción que disminuyan la acumulación de los mismos en relaveras y que además inmovilice metales de transición lixiviados, son una solución potencial a este pasivo ambiental como ha sido probado en varias partes del mundo como en Méjico y Bolivia.

Los primeros estudios se basaron en la preparación de materiales arcillosos junto con soluciones alcalinas de NaOH y KOH y, sometidas a temperaturas entre 25 °C y 120°C. Davidovits en 1994, sometió caolinita y metacaolinita a 650 °C para conocer la influencia de la calcinación en la reactividad con las soluciones utilizadas, dando como resultado un geopolímero con grandes propiedades mecánicas, siendo útil para la elaboración de materiales de construcción como cerámicas.

Davidovits en su artículo “Properties of geopolymer cements”, describe cómo se activan los geopolímeros mediante la utilización de una solución alcalina que provoca la disolución de la materia prima y la formación de una fase gelatinosa. Davidovits presenta por primera vez el concepto de geopolímeros como materiales poliméricos inorgánicos con aplicaciones en diferentes campos como la construcción, la química y la ingeniería civil y discute las propiedades y características de los geopolímeros, así como su formación y aplicación (Davidovits, 1994).

Fernández-Jiménez, Palomo, & Sobrados (2006), en su estudio Alkali-activated slag mortars: Mechanical properties and durability, mostraron cómo la activación alcalina

de escoria de alto horno con una solución de silicato de sodio y/o hidróxido de sodio, produce un material de resistencia mecánica y durabilidad similares a los del cemento Portland.

Los investigadores Wallah & Rangan (2006), realizaron estudios sobre la resistencia a la compresión en geopolímeros activados en una mezcla de silicato de sodio e hidróxido de sodio; un año después de mantener al geopolímero sumergido en la solución alcalina, como resultado, descubrieron que el este no había cambiado su apariencia, ni cambios en su volumen, sólo una pequeña variación en los parámetros de su resistencia a la compresión, por lo que concluyeron que este tipo de geopolímeros eran resistentes a ambientes agresivos.

Otros investigadores como (Pacheco-Torgal et al., 2008), hicieron prácticas con desechos de una mina de tungsteno en Panasqueira-Portugal, aprovechando que este material tenía altos contenidos de sílice y alúmina, logrando obtener un material semejante al cemento.

Tomando en consideración que, para la creación de los geopolímeros, se requiere de una fuente rica en aluminosilicatos, es decir un material conformado por minerales como óxidos de silicio (SiO_2) y óxidos de aluminio (Al_2O_3) y, cationes o activadores alcalinos como lo son el calcio (Ca), magnesio (Mg), sodio (Na), potasio (K), entre otros, donde el silicio y aluminio se enlazan tetraédricamente debido al intercambio de átomos de oxígeno, cuya función es acelerar el proceso de disolución de la materia rica en aluminosilicatos.

Para alcanzar la geopolimerización, deben ocurrir otras reacciones al mismo tiempo como la disolución/hidrólisis, reestructuración y policondensación. En primer lugar, la disolución/hidrólisis del precursor de aluminosilicatos, en donde puede generarse geopolímeros ya sea por su composición, estructura y termoplásticos o termoestables según su comportamiento a la temperatura. Al darse la reestructuración, se genera la orientación de los precursores de aluminio haciéndose más termoestables, dando lugar finalmente a la policondensación, es aquí donde se forman las macromoléculas de los reactivos y agua. El proceso de geopolimerización se describe en la Figura 1.1.

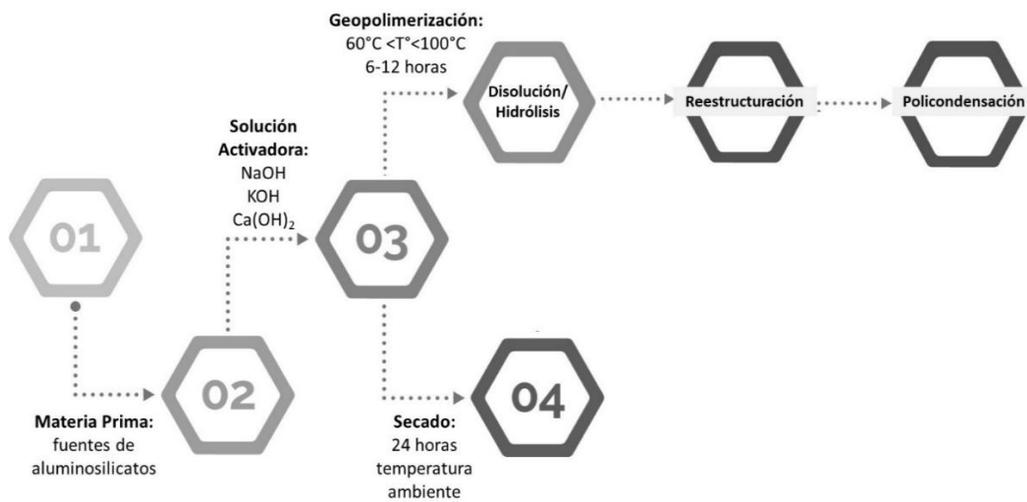


Figura 1.1 Proceso de geopolimerización

(Rees, Provis, Luckey, & Van Deventer, 2008)

En el Ecuador se han realizado varios estudios acerca de geopolímeros, entre ellos la investigación, donde se analiza el potencial de polímeros inorgánicos (geopolímeros) a base de haloisita y vidrio volcánico para la inmovilización de relaves de

extracción de oro, así como la posibilidad de elaborar un aglomerante (Barrie, 2015). Para esto se basaron en el comportamiento del geopolímero analizando la resistencia, microestructura y composición del aglutinante, además de la lixiviación de los metales pesados contenidos en el material de relave, dando como resultado un geopolímero insoluble en agua y resistencia a la compresión de 30 MPa y que tanto la microestructura, la microquímica y la resistencia a la compresión están directamente relacionadas con la solución activadora, logrando además la inmovilización de metales pesados dependiendo del pH de las muestras.

La caracterización de los materiales geopoliméricos implica la evaluación de su microestructura, propiedades mecánicas, estabilidad química, entre otros aspectos. La microestructura de los geopolímeros se ha estudiado mediante diversas técnicas, como la microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), la difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) y la espectroscopia infrarroja (FTIR, por sus siglas en inglés) (Bernal, y otros, 2013). Las propiedades mecánicas de los geopolímeros, como la resistencia a la compresión y la flexión, dependen de varios factores, incluyendo la formulación de la mezcla, el curado y la temperatura (Henderson, Phillips, & Johnson, 2015). La estabilidad química de los geopolímeros es crucial para su desempeño a largo plazo y se ha investigado en términos de su resistencia a la erosión, la degradación ácida y la lixiviación (Zhao, Xu, Sun, & Zhang, 2016).

Los materiales geopoliméricos tienen una amplia gama de aplicaciones en diversas áreas. Los geopolímeros se utilizan como materiales de construcción, como

adhesivos, revestimientos y materiales aislantes (Provis, Bernal, & Duxson, 2015). En la minería, los geopolímeros se han estudiado como alternativas para la inmovilización de metales pesados y la reducción de la acidez en los relaves mineros (Zhang, Provis, Reid, & Wang, 2016). En el medio ambiente, los geopolímeros se han investigado como posibles materiales de adsorción de contaminantes en el agua y el aire (Kulczycka, Koziół, & Franus, 2019).

CAPÍTULO 2

2. METODOLOGÍA

Esta investigación se basa en una metodología descriptiva y experimental, en la que inicialmente se realiza la caracterización de los relaves mineros, que consiste en la descripción física, química y mineralógica para conocer el posible comportamiento que tiene la materia prima durante el proceso de geopolimerización.

La metodología experimental de esta investigación se resume en la Figura 2.1.

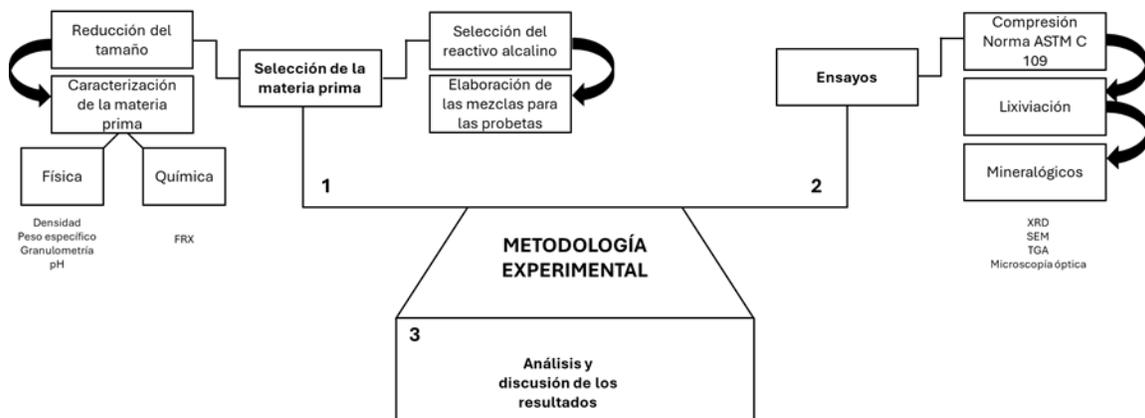


Figura 2.1 Esquema metodológico experimental de la investigación

Para la ejecución de la primera etapa de la metodología, se realiza la selección del relave minero, en este caso se trata de los residuos mineros de la Relavera comunitaria El Tablón, y se caracteriza las propiedades físicas, químicas y mineralógicas detalladas en el capítulo 3.

Para el diseño experimental se consideran las distintas variables a ser controladas, como la granulometría de los relaves, la relación agua/aglutinante, la

incorporación del geopolímero, tiempo de curado y las dimensiones de las probetas. Las mismas que consisten en cubos de 50mm de arista. Se realizan tres réplicas para cada ensayo de ruptura mecánica, los resultados son posteriormente comparados con los parámetros de la Norma Ecuatoria de la Construcción (NEC, 2015).

La experimentación se realizó en 7 partes:

- Proceso de molienda y cuarteo.
- Caracterización del relave.
- Elaboración de las probetas.
- Proceso de ruptura de las muestras.
- Ensayo de lixiviación.
- Ensayos geoquímicos, térmicos y ópticos.

2.1 Diseño del experimento

2.1.1 Recolección y preparación de las muestras

La muestra de relave en bruto fue recolectada del área de disposición del desecho minero, en este caso la Relavera Comunitaria El Tablón (RCET). Se colectó 25 kg de relave que se encontraba en estado de exposición meteorológica, provocando que la muestra forme cúmulos endurecidos, por lo que fue necesario un proceso de rotura o separación con un martillo de goma, hasta lograr disgregarla.

El material de la RCET es un compuesto de residuos provenientes de diferentes fuentes mineras. Para homogenizar y obtener la muestra representativa para los análisis es necesario realizar una selección por el método de cuarteo (AASHTOS, 2003), el cual consta en mezclar la muestra sobre una superficie homogénea hasta unificar todos sus componentes, posteriormente, se divide la muestra en partes iguales a través de 4 secciones sucesivas, tomando los extremos “M1” para componer una muestra asignada un código PD-001 y una segunda muestra tomando los extremos “M2” con código PD-002 (Figura 2.2). Cada muestra tiene un peso de 12.5 kg.

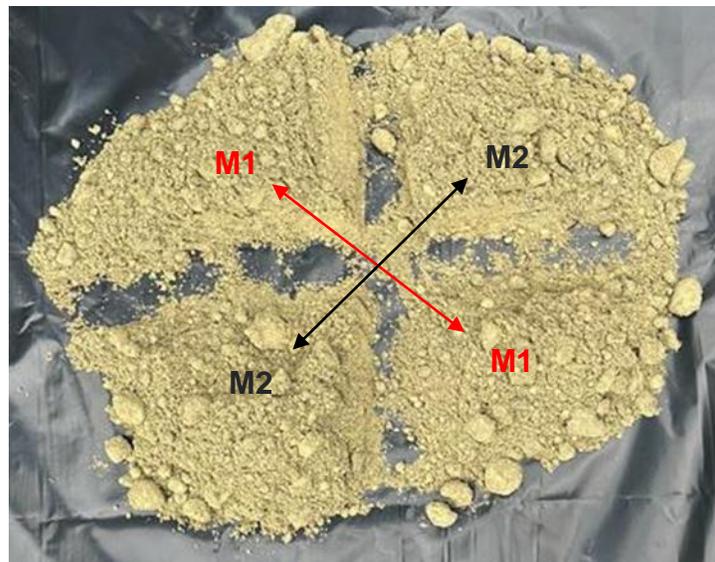


Figura 2.2 Método de cuarteo para representación de muestra sólida.

2.1.2 Caracterización del relave

Para lograr caracterizar física, química y mineralógicamente el relave, fue necesario hacer un secado previo de la muestra, durante 48 horas a temperatura

ambiente, logrando la pérdida de humedad en su totalidad, facilitando así su manipulación.

Se inició la caracterización física mediante el cálculo del peso específico y densidad aparente aplicando ensayos de humedad relativa.

Se continuó obteniendo el valor del pH, para lo cual se elaboró una pasta con aproximadamente 30g de material completamente seco, llevándolo a una humedad conocida del 30%, cuya consistencia se parezca a la del relave recién salido de la planta procesadora. Para la determinación de pH se utilizó un medidor de pH HQ40d (Figura 2.3).



Figura 2.3 Instrumental y medición de pH.

Posteriormente, la muestra de relave fue lavada, procurando eliminar todos los finos pasantes al tamiz 325, para así obtener una muestra libre de lamas, a continuación, se vuelve a secar, esta vez en horno durante 24 horas a una temperatura de 70°C.

Secada la muestra se prepara la torre de tamices, para clasificar las partículas del relave según su tamaño de grano. Se utiliza el Tamizador Tyler Ro Tap RX-29 (Figura 2.4), con una configuración decreciente de tamices: 30, 40, 100, 170, 200, 230, 325, >325 (Figura 2.4).

Se repite el proceso de tamizado 10 veces anotando los pesos acumulados en cada tamiz para con estos valores formar la curva granulométrica, que nos indica el resumen de la granulometría de nuestra muestra.



Figura 2.4 Ensayo de granulometría. Tamizador Tyler Ro Tap RX-29

La caracterización química para determinar elementos mayores presentes en la muestra del relave minero se procesa con el método de determinación de elementos mayores por XRF (fusión alcalina) (PR-EN-0566, referencia: ASTM E1605-04 (calcinación, fundición y perlado) / PR-EN-0523, referencia: ASTM E1621-13 (lectura WD-XRF)), para elementos menores el método de elementos por ICP-OES (digestión 4 ácidos) (PR-EN-0518, referencia: ASTM E2941-21 (digestión multiácida), EPA 6010D (metales por ICP-OES)) y tierras raras por determinación de Tierras Raras, Uranio y Torio por ICP-MS (Fusión Alcalina) (PR-EN-0516, Referencia: Analysis of Rare Earth Elements in Geologic Samples using Inductively).

La caracterización mineralógica se realiza con un equipo de Difracción de rayos X portátil (D2 PHASER XE-T Edition). La DRX permite determinar qué minerales están presentes en una muestra.

2.1.3 Elaboración de probetas

Para la presente investigación se experimentan con cuatro mezclas compuestas por: relave como sustituto de la arena, cemento, carbonato de calcio como solución activadora y arcillas aluminicas. Se asignó a estas muestras los siguientes códigos:

- RCA: muestra compuesta por relave, cemento y agua.
- RCC: muestra compuesta por relave, cemento y solución activadora.
- GEO: muestra compuesta por relave, cemento y arcillas aluminicas
- CE: muestra compuesta por relave y cemento.

En la **Tabla 1** se presenta el resumen de mezclas para la elaboración de probetas.

Tabla 1 Mezclas para la elaboración de probetas.

CÓDIGO	%RELAVE	%CEMENTO	%CC.	SH/SS (ml/ml)	SOLUCIÓN/ AGLUTINANTE	AGLUTINANTE: ARENA
RCA	20	80	0		0.3	1 a 1
RCC	20	80	0	½	0.2	1 a 1
GEO	80	10	10	½	0.2	1 a 1
CE	90	10			0.6	1 a 1

Se moldean probetas con forma cúbica de 50mm de arista, con tres réplicas para cada mezcla. La relación agua/aglutinante variaba para cada mezcla. En la **Tabla 2** se detallan las proporciones de las mezclas para la elaboración de las probetas a ensayarse.

Tabla 2 Proporciones de las mezclas para la elaboración de las probetas a ensayarse.

MEZCLA 1 RCA		MEZCLA 2 RCC	
Binder	750 g	Binder	750g
Relave	150 g	Relave	150 g
Cemento	600 g	Cemento	600 g
Aglutinante: arena	750 g	Aglutinante: arena	750 g
Solución/aglutinante	0.3	Solución/aglutinante	0.2
Agua	225 ml	Solución	150 ml
		Vol. SH	50 ml
		Vol. SS	100 ml
MEZCLA 3 GEO		MEZCLA 4 CE	
Binder	350 g	Binder	1100 g
Relave	315 g	Relave	220 g
Cemento	35 g	Cemento	880 g
Aglutinante: arena	350 g	Aglutinante: arena	1100 g
Solución/aglutinante	0.4	Solución/aglutinante	0.6
Solución	140 ml	Solución	660 ml
Vol. SH	93 ml	Vol. SH	220 ml
Vol. SS	47 ml	Vol. SS	440 ml

Cada mezcla se prepara en un bol de 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.

2.1.4 Preparación de los moldes

De acuerdo con la Norma ASTM C109 se aplica un recubrimiento delgado de un desencofrante a las caras interiores del molde y placas de base no absorbentes. Se usa un lubricante en aerosol, se rocía el desencofrante directamente sobre las caras del molde y la placa de base desde una distancia de 150 mm a 200 mm o (6 pulg a 8 pulg) para lograr una cobertura completa.

Después de rociar, se puede repartir por las caras con una brocha o se seca la superficie con un paño si es necesario para quitar cualquier exceso de lubricante en aerosol. El recubrimiento residual debe ser justo el suficiente para permitir que después de una presión ligera de un dedo se mantenga una impresión de dedo bien definida.

Los lubricantes en aerosol se evaporan con facilidad, se debe controlar que los moldes tengan el recubrimiento necesario de lubricante antes de ser utilizados. Si pasa un período extenso de tiempo desde el tratamiento, puede ser necesario un nuevo tratamiento.

2.1.5 Proceso de ruptura de las muestras

De acuerdo con la Norma ASTM C109 se ensayan los especímenes inmediatamente después de sacarlos del gabinete húmedo en el caso de especímenes de 24 h, y del agua de almacenaje en el caso de todos los otros especímenes. Todos los

especímenes de ensayo para una edad de ensayo dada deben ser rotos dentro de la tolerancia admisible detalladas en la **Tabla 3**:

Tabla 3 *Edad y Tolerancia para ensayos de resistencia a la compresión simple.*

EDAD DE ENSAYO	TOLERANCIA ADMISIBLE
24 h	$\pm\frac{1}{2}$ h
3 días	± 1 h
7 días	± 3 h
28 días	± 12 h

Si se saca más de un espécimen al mismo tiempo del gabinete húmedo para los ensayos de 24 h, se deben mantener estos especímenes cubiertos con un paño húmedo hasta el momento del ensayo. Si se saca más de un espécimen al mismo tiempo del agua de almacenaje para su ensayo, los mismos deben mantenerse en agua a una temperatura de 23 ± 2 °C (73.5 ± 3.5 °F) y con suficiente profundidad para sumergir completamente cada espécimen hasta el momento del ensayo.

Para cada compuesto se realizaron ensayos mecánicos a la edad de 7 días de curado.

2.1.6 Ensayo de lixiviación

Para medir la toxicidad de los morteros elaborados de relave se lo somete a un ensayo de lixiviación, para lo cual se debe hacer una preparación de una solución de lixiviación.

Se reduce los cubos de las mezclas empleadas para el ensayo a fragmentos de tamaño inferior a 4 mm, los cuales son inmersos en una solución de extracción compuesta por agua destilada ajustada a un pH de aproximadamente 7. La relación líquido/sólido (L/S) se fija en 10 para garantizar una adecuada interacción entre la solución y el material sólido, optimizando así la eficiencia del proceso de lixiviación.

Durante un período de 24 horas, a una temperatura controlada de 25 °C, los fragmentos son sometidos a agitación suave para promover la difusión de los componentes solubles en la solución de extracción. Este paso crucial facilita la liberación de los compuestos de interés contenidos en los fragmentos sólidos hacia la fase líquida.

Posteriormente, las soluciones resultantes son sometidas a un proceso de filtración utilizando membranas de 0.6 micrómetros para separar los sólidos remanentes de la solución lixiviada. Este proceso de filtración garantiza la eliminación de cualquier residuo sólido y permite la obtención de una solución clarificada y lista para su análisis posterior.

La aplicación de este protocolo de lixiviación meticulosamente diseñado no solo asegura una extracción eficiente de los componentes de interés ver Tabla 6, mediante la técnica de Espectroscopía de Absorción Atómica, sino que también impone las bases para una caracterización precisa de los compuestos disueltos, fundamentales para el análisis integral de los materiales estudiados en este contexto.

2.1.7 Caracterización de geopolímeros

La caracterización de los geopolímeros obtenidos luego del proceso de mezcla y curado se realiza por medio de los siguientes métodos: XRD para obtener información de manera precisa y no destructiva de la composición química, SEM para conseguir imágenes de alta resolución de la superficie de las muestras utilizando las interacciones electrón-materia, TGA-DSC para realizar medidas y determinar la composición de los materiales y predecir su estabilidad a diferentes temperaturas, FTIR para alcanzar de forma general una referencia de la composición de la muestra analizada, por medio de la excitación del espectro infrarrojo de ciertas longitudes de onda y la microscopía óptica se aplica para identificar los cristales formados luego del proceso de curado de las mezclas realizadas.

CAPÍTULO 3

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Caracterización del relave minero

En esta etapa se caracterizó la muestra de la RCET, donde se realizó un proceso de caracterización física, química y mineralógica. En el proceso de caracterización física se determinó la densidad real de la muestra, peso específico, el tamaño de partículas con granulometría y el índice de pH. La caracterización química se realizó para identificar y cuantificar la composición elemental del relave, a través, de las técnicas de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. También, se llevaron a cabo otros tipos de análisis como fluorescencia de rayos X para la caracterización mineralógica.

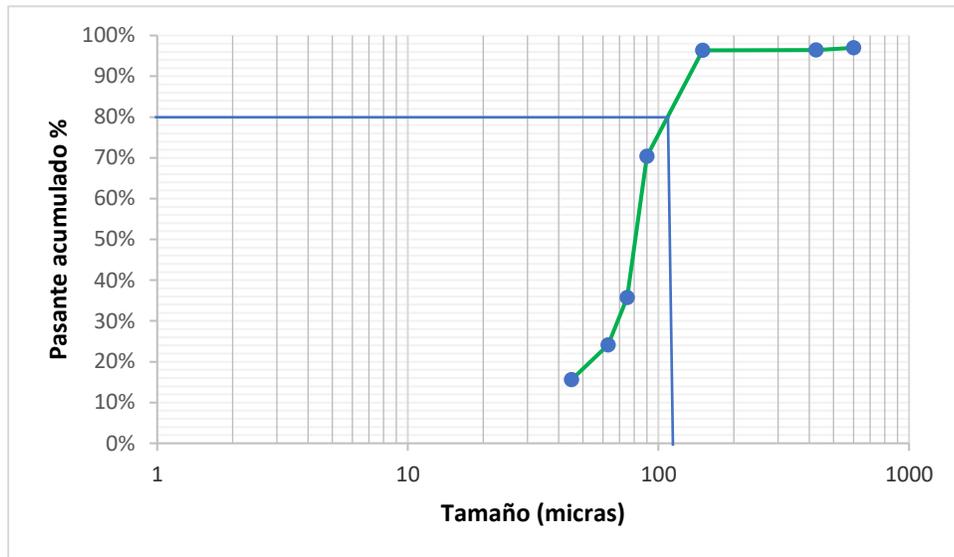
3.1.1 Caracterización física

Los parámetros medidos para la caracterización física de la muestra PD-001 consistió en:

- **Densidad:** Posterior al proceso de preparación de la muestra se calculó la densidad real y aparente con valores de 3.1 g/cm^3 y 2.26 g/cm^3 respectivamente, en base a los elementos de alta densidad que conforman el relave esto podría incrementar su densidad real, la densidad aparente tiene mayor relación a la de un suelo mineral.
- **Peso específico:** Se tiene un peso específico de 0.31 g/cm^3

Granulometría: La muestra del relave usado en este caso de estudio consta de un compósito de materiales de diferentes minas, con diferentes procesos de molienda y metalurgia, por tanto, para conocer el tamaño de sus partículas se

hizo el análisis granulométrico dando como resultado una concentración de materiales muy finos, con mayor contenido de arenas muy finas en un rango de 90 a 150 micras en 34.6% y 26% de la muestra respectivamente y apenas un 2.1% de arena gruesa, lo expuesto en la



- Figura 3.1. El relave presenta un diámetro de partícula D80 de 112.20 micras.

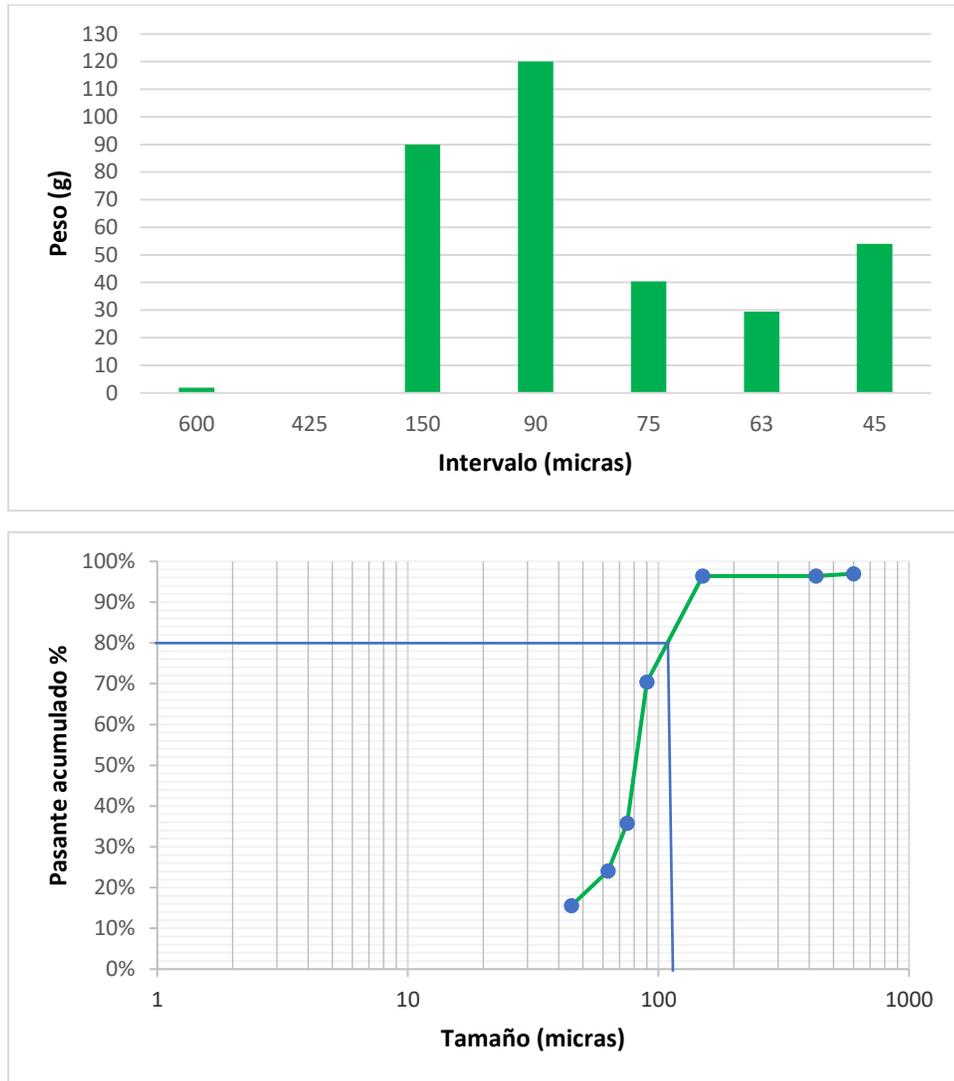


Figura 3.1 Curva granulométrica de la muestra PD-001.

- pH:** El valor del pH se calculó en parámetros de peso y humedad conocidos de 30 g a 30% de humedad obteniendo 6.54 (Figura 2.3), lo cual indica una moderada acidez en el relave minero con ligera cercanía a la neutralidad.

3.1.2 Caracterización química

Los análisis químicos en la muestra PD-001 proveniente de la RCET nos indican la presencia de elementos mayores, menores y tierras raras, correspondiente a los valores detallados en la **Tabla 4**.

Tabla 4 Elementos químicos de la muestra PD-001.

ELEMENTOS MENORES										
CÓDIGO: DP01	ELEMENTO	(mg/kg)	ELEMENTO	(mg/kg)	ELEMENTO	(mg/kg)	ELEMENTO	(mg/kg)	ELEMENTO	(mg/kg)
	Au	<15.00	Cd	44.61	K	12560.00	Pd	<8.00	Te	<38.00
	Ag	<12.50	Co	44.10	Mg	7750.00	Re	<50.00	Ti	1441.95
	Al	39570.00	Cr	97.85	Mn	1994.50	S	47030.00	Tl	<8.50
	As	319.60	Cs	<12.00	Mo	<10.00	Sb	82.36	V	112.93
	Ba	442.35	Cu	2122.50	Na	3385.50	Se	<20.00	W	380.00
	Be	<10.00	Fe	50380.00	Nb	<3.00	Sn	<10.00	Zn	3928.00
	Bi	<3.00	Hf	<50.00	Ni	<10.00	Sr	59.78	Zr	70.00
	Ca	34560.00	Hg	<8.00	Pb	1346.00	Ta	<8.00		

TIERRAS RARAS										
CÓDIGO: DP01	ELEMENTO	(mg/kg)								
	Ce	11.25	Ga	7.89	Lu	<0.04	Sc	8.50	Tm	0.07
	Dy	1.39	Gd	1.57	Nd	5.95	Sm	1.31	U	0.47
	Eu	0.57	Ho	0.24	Pr	1.47	Tb	0.17	Y	8.65
	Er	0.82	La	4.85	Rb	59.86	Th	<0.61	Yb	0.62

ELEMENTOS MAYORES										
CÓDIGO: DP01	ELEMENTO	%	ELEMENTO	%	ELEMENTO	%	ELEMENTO	%	ELEMENTO	%
	Na ₂ O	0.35	SiO ₂	65.09	SO ₃	1.07	CaO	4.16	Mn ₂ O ₃	0.25
	MgO	1.09	P ₂ O ₅	0.05	K ₂ O	1.86	TiO ₂	0.27	Fe ₂ O ₃	6.59
	Al ₂ O ₃	7.74								

Los valores resultantes son muy altos en Al, As, Ba, Pb, Cr, Cd, Cu, Hg, S, Ti, Zn y Fe, según la OMS (1993), esto indica que el material de relave se encuentra cargado de minerales pesados con potencial tóxico y que podrían ocasionar la producción de lixiviados peligrosos para el medio ambiente (Trueque, 1993a).

3.1.3 Caracterización mineralógica

La caracterización mineralógica del relave se obtuvo mediante espectrometría de fluorescencia de Rayos X portátil, presentando una gama de minerales que lo componen principalmente cuarzo, epidota, feldespato potásico, cloritas, micas, arcillas producto de hidrotermalismo y sulfuros como pirita, calcopirita, arsenopirita. La diversidad de los minerales presentes se debe a que la muestra es un compósito de la RCET, materiales producidos en varias minas del Distrito Minero Zaruma-Portovelo.

3.2 Resistencia mecánica

Los bloques cúbicos preparados con las diferentes mezclas fueron sometidos a esfuerzos de compresión simple a los siete días de curados para evaluar su capacidad de resistencia, estos resultados fueron comparados con los valores que debe cumplir el hormigón con los requisitos impuestos por la Norma NEC-SE-HM (NEC, 2015), para condiciones de exposición ambiental y resistencia estructural.

En la **Tabla 5** se muestra los resultados de los ensayos de compresión simple frente al rango impuesto por la norma.

Tabla 5 Comparación de resistencia de especímenes ensayados con valores de la NEC-SE-HM de 2015.

CÓDIGO MEZCLA	COMPRESIÓN MPa	CORRECCIÓN NEC-2015 MPa	COMPRESIÓN CONCRETO SUGÚN NEC-2015
GEO	5.29	12.29	21 – 35
RCC	22.06	30.56	21 - 35
RCA	7.72	14.72	21 - 35
CE	20.11	28.61	21 - 35

Esta relación, después de aplicar la corrección de los valores promedios según la norma, nos permite indicar que las mezclas RCC y CE están dentro del rango de resistencia para hormigón normal y hormigón liviano; por otro lado, las mezclas GEO y RCA presentan resistencias bajas, encontrándose fuera del rango que establece la normativa.

3.3 Ensayos de Lixiviación

En la Tabla 6 se muestran los resultados del test de lixiviación realizado a los morteros, separados por elementos mayores, elementos menores y metales pesados.

Se puede observar contenidos altos de calcio en las muestras RCA y CE, las muestras RCC y GEO muestran contenidos altos en azufre así también en cuanto a los metales pesados analizados se indica presencia de aluminio y cromo en las cuatro mezclas, ver **Tabla 6**.

Como limitante tenemos que no se analizó todos los elementos que podrían ser potencialmente peligrosos y que estaban presentes en el relave minero usado para las mezclas en estudio.

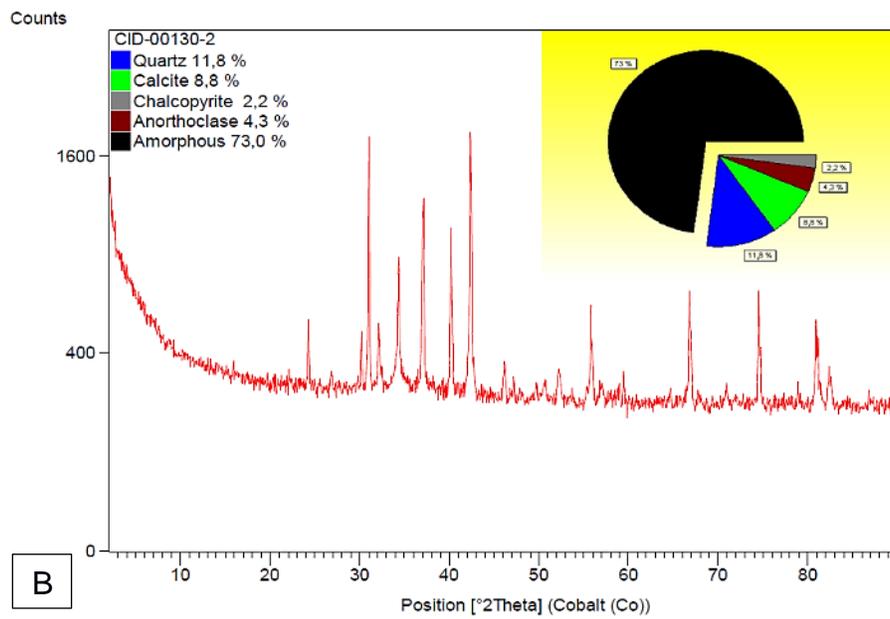
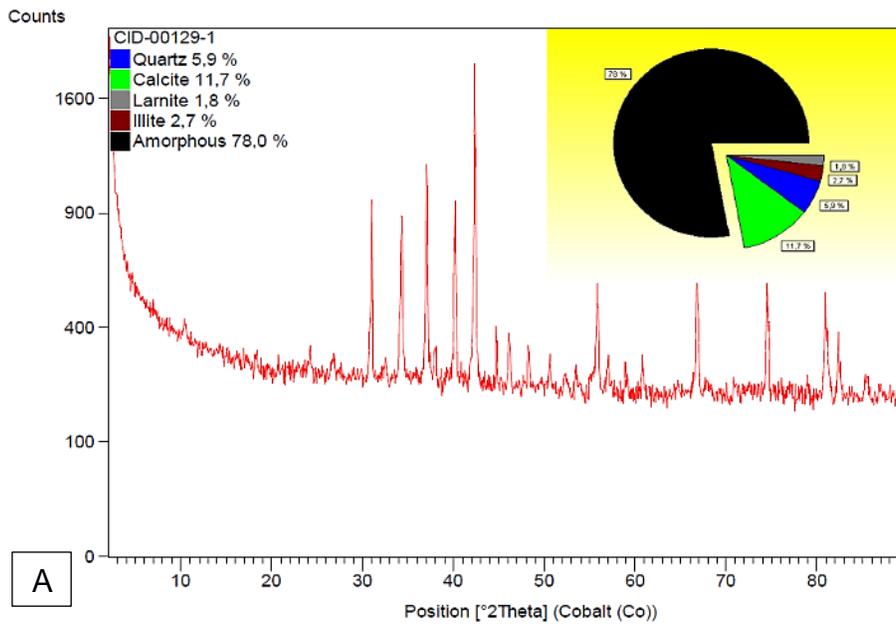
Tabla 6 Concentración de elementos macro, micro y metales pesados del ensayo de lixiviación.

MACRO ELEMENTOS	NOMBRE MUESTRA	Ca mg/L	Mg mg/L	K mg/L	P mg/L	Fe mg/L
	RCA	137.21	BLD	20.83	0.56	BLD
	RCC	4.1	BLD	26.48	0.67	0.14
	GEO	10.13	0.55	16.03	4.01	4.82
	CE	343.69	BLD	10.71	0.6	BLD
MICRO ELEMENTOS	NOMBRE MUESTRA	Zn mg/L	Mn mg/L	Ni mg/L	Cu mg/L	S mg/L
	RCA	BLD	BLD	BLD	BLD	10.5
	RCC	BLD	BLD	BLD	0.06	315.43
	GEO	0.83	0.13	BLD	0.36	429.95
	CE	BLD	BLD	BLD	BLD	3.41
METALES PESADOS	NOMBRE MUESTRA	Al mg/L	Cd mg/L	Cr mg/L	BLD: Bajo el Límite de Detección	
	RCA	0.52	BLD	0.76		
	RCC	2.4	BLD	2.47		
	GEO	3.17	0.17	0.08		
	CE	0.47	BLD	0.24		

3.4 Caracterización del geopolímero

Las mezclas para ser ensayadas en el laboratorio fueron recodificadas, teniendo que, RCA-003 (CID-00129-1), RCC-002 (CID-00130-2), CE-004 (CID-00131-3) Y GEO-001 (CID-00132-4).

En el análisis XRD (ver Figura 3.2) podemos evidenciar que se ha formado una cantidad de amorfos (silicatos) sobre el 73% en las cuatro mezclas, al igual que silicatos de calcio (Lanita) y sodio (anortoclasas), el contenido de sílice varía entre 3.1% a 14% siendo relativamente inverso a la proporción de calcita que va de 4.2% a 17.2%, solo en dos muestras se han formado minerales magnésicos (horblendas) con porcentajes inferiores al 1.7%, la presencia de arcillas de tipo illitas se encuentran en la muestra CID-00129-1 con un 2.7% y en la muestra CID-00130-2 se identifica la formación de sulfuros en este caso calcopirita con 2.2%.



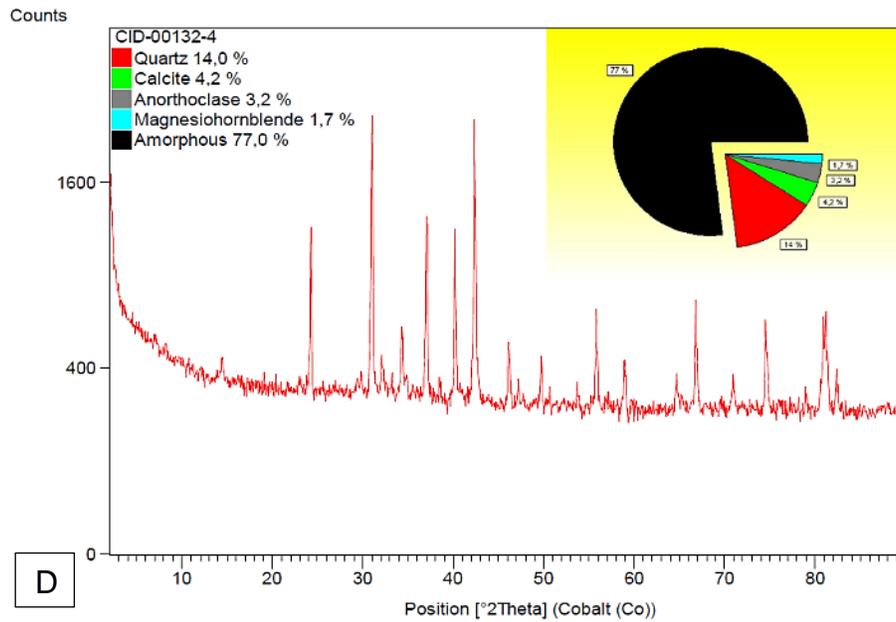
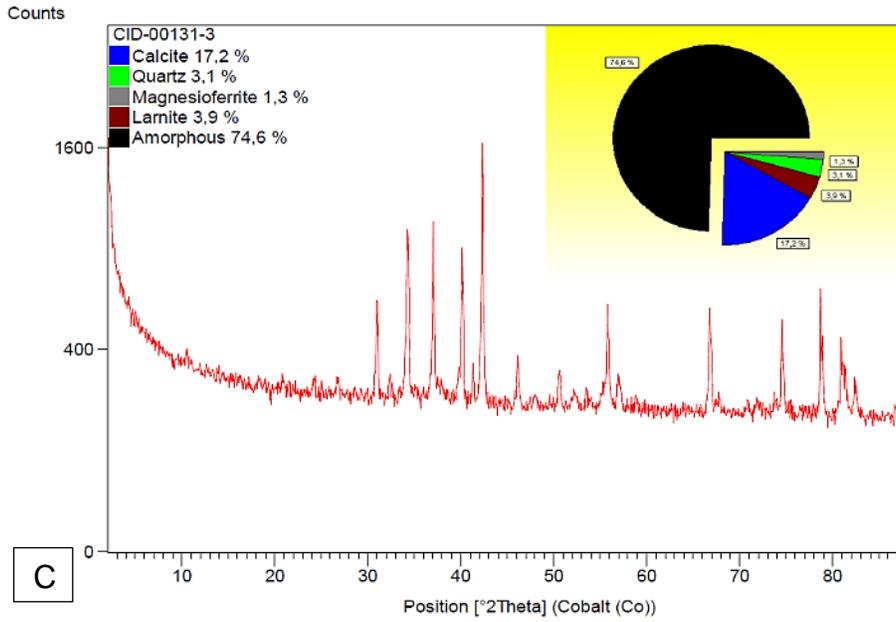
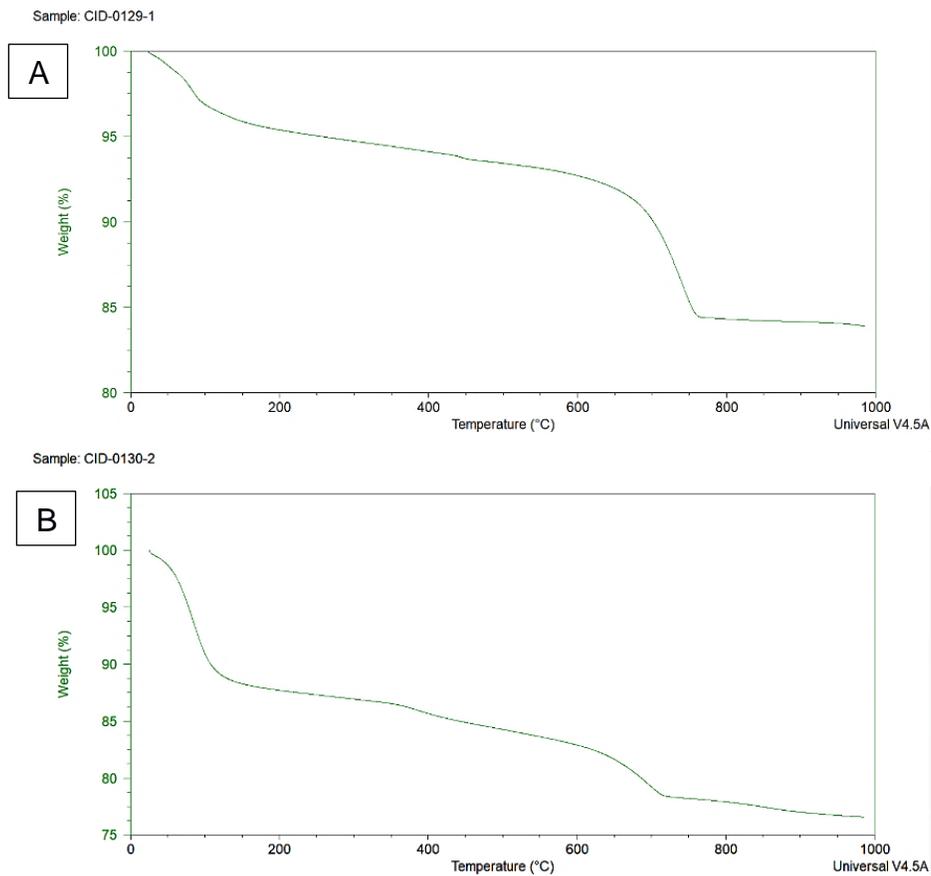


Figura 3.2 Esquemas de difracción de rayos X

A: RCA-003 (CID-00129-1), B: RCC-002 (CID-00130-2), C: CE-004 (CID-00131-3) Y D: GEO-001 (CID-00132-4).

En los resultados del TGA (ver Figura 3.3) se evidencia que las muestras CID-0129-1 y la CID-0131-3 muestran una pseudo estabilidad a partir de los 750 °C con un

porcentaje de humedad entre el 81% y 84%, mientras que las muestras CID-0130-2 y CID-0132-4 no muestran estabilidad; la curva desciende al acercarse a los 1000 °C con porcentaje de humedad de 76% y 89%, respectivamente, lo que indica que posibles cambios físicos o químicos se pueden seguir efectuando en las transiciones cristalinas si aumenta la temperatura.



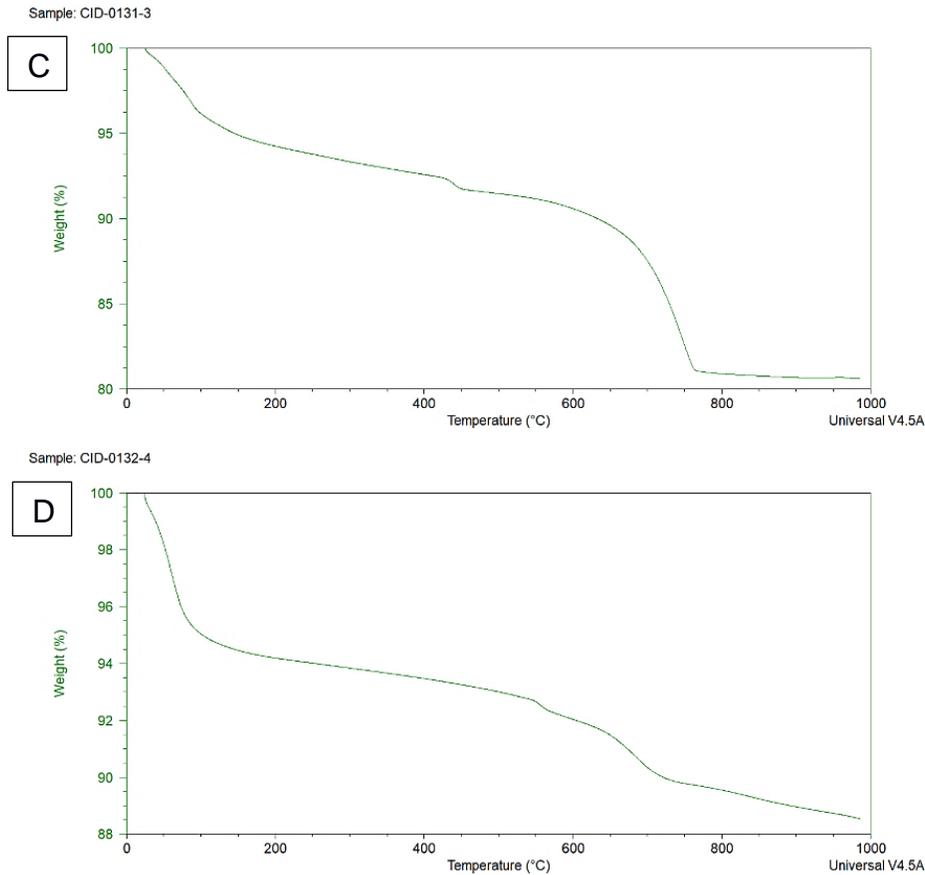


Figura 3.3 Gráficas del análisis termogravimétrico

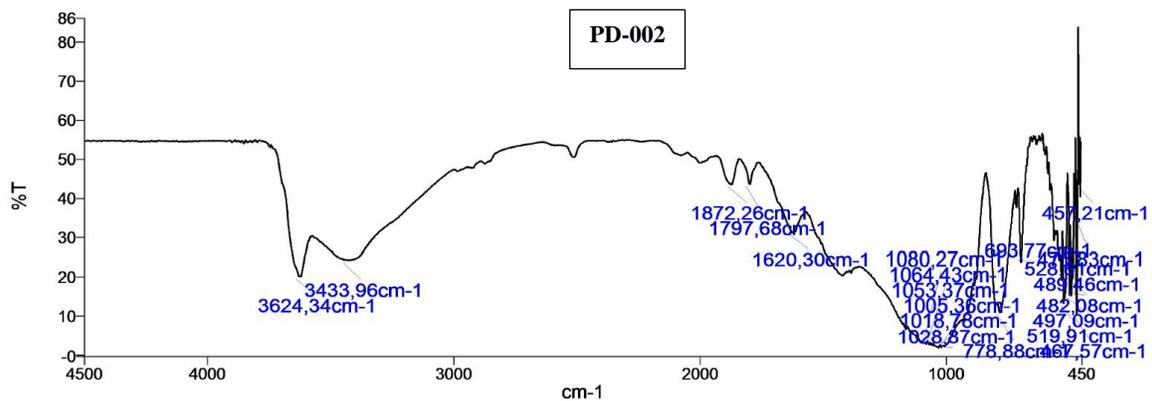
A: RCA-003 (CID-00129-1), B: RCC-002 (CID-00130-2), C: CE-004 (CID-00131-3) Y D: GEO-001 (CID-00132-4).

Mediante el análisis del FTIR podemos identificar que la diferencia de una curva a otra implica un cambio en la estructura molecular de los elementos, ver Figura 3.4.

En ambos casos los rangos se centran en el desarrollo de enlaces más complejos como polímeros y compuestos carbonílicos. La muestra CID-007_1 es de la mezcla RCC y presenta un mayor estiramiento en comparación a la muestra original del relave PD-002.

La banda de 800 a 1600 cm^{-1} podría ser producto de una carbonatación tanto cálcica como sódica. Las vibraciones de 694 a 778 cm^{-1} se relacionan con la formación de silicatos o aluminatos tetraédricos y de 400 a 600 cm^{-1} estarían formándose compuestos de silicatos o aluminatos tetraédricos con características de gel CASH - hidrato de silicato de calcio- (el principal producto de reacción de la hidratación del cemento, constituye más del 60% en volumen del cemento Portland hidratado y es responsable de la durabilidad y resistencia del concreto).

La flexión de la muestra se encuentra en el rango de 450 a 1621 cm^{-1} .



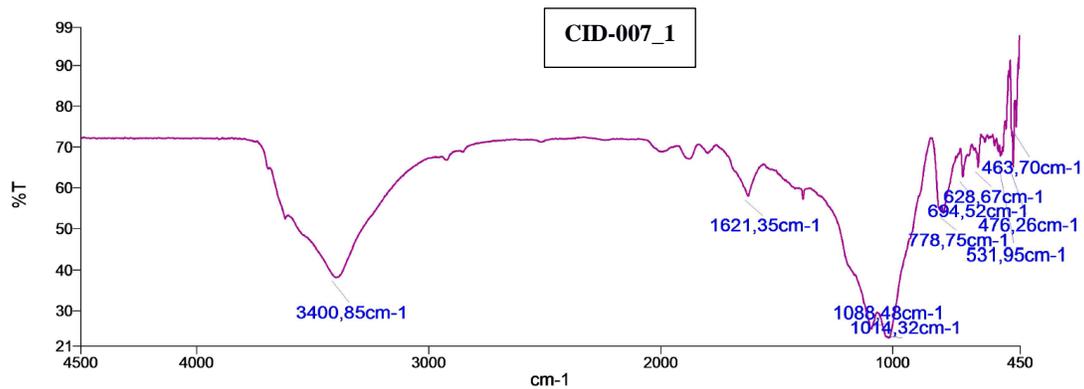
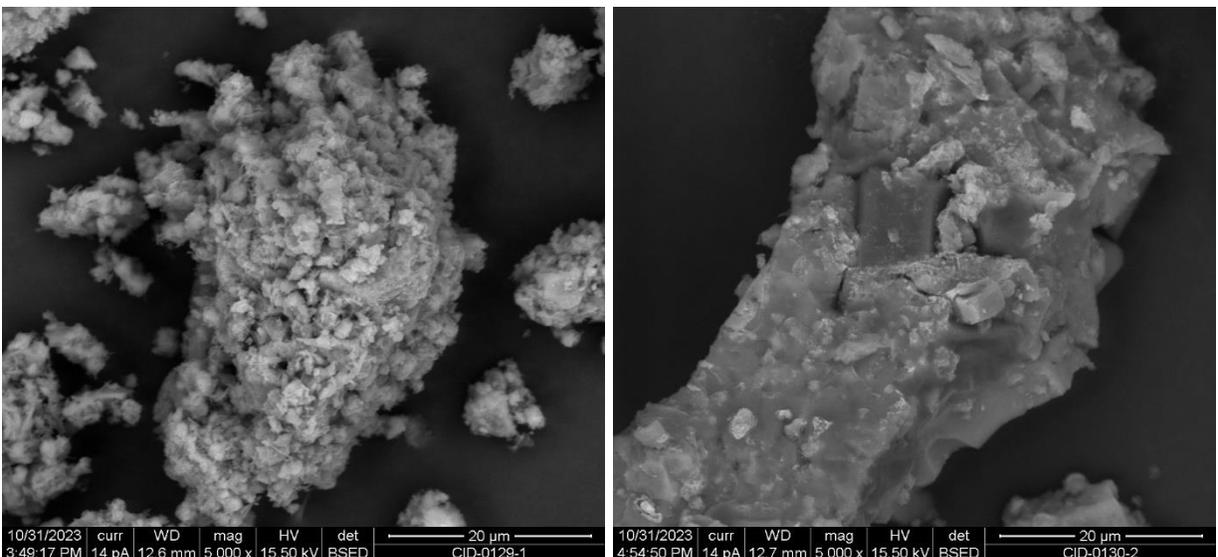


Figura 3.4 Esquemas de espectroscopia por infrarrojos

En las imágenes SEM (ver Figura 3.5) podemos apreciar las diferentes texturas de las redes cristalinas de los geopolímeros, en la muestra CID-0129-1 se observa un desarrollo homogéneo fino del aglutinante, en la muestra CID-0130-2 indica una fase sin reaccionar con un menor desarrollo del aglutinante, en las muestras CID-0131-3 y CID-0132-4 la formación del aglutinante está desarrollada con tamaños mayores a la muestra CID-0129-1, pero existen fases sin reaccionar.



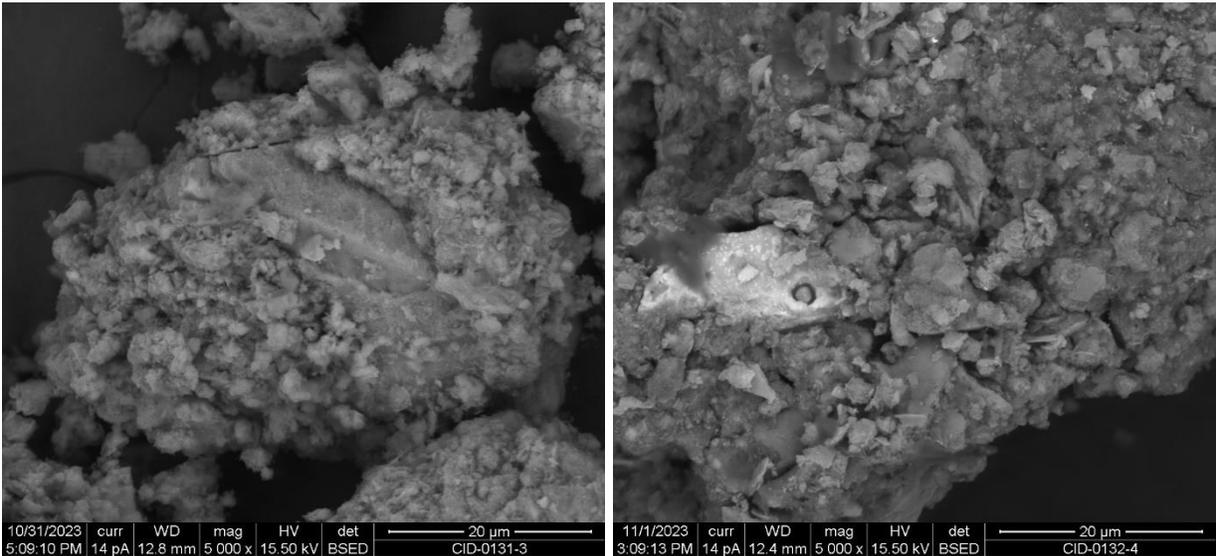


Figura 3.5 Imágenes SEM de las mezclas en base a RM

Las imágenes del microscopio óptico (ver Figura 3.6) permiten identificar cristales translúcidos con estructuras cristalinas definidas tetraédricas (cuarzos), cristales con coloraciones rojizas y verdosas con formas subhedrales (silicatos aluminico-sódicos y posibles granates) y otros minerales con brillo metálico de coloraciones amarillentas (sulfuros) todos estos dentro de una red cristalina amorfa de color blanquecino (geopolímero-silicatos).

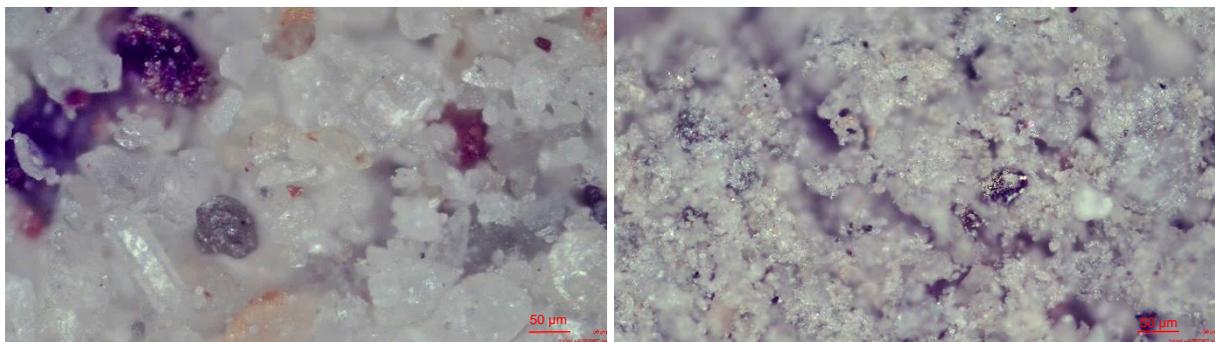


Figura 3.6 Imágenes del microscopio óptico en geopolímeros

3.5 Discusión de resultados

Con base en los resultados obtenidos en los diferentes procesos de análisis físicos y químicos podemos decir que, el material de la RCET está constituido de arenas muy finas en un rango de 90 a 150 micras, siendo adecuado para el uso como aglutinante en la elaboración de mezclas para uso en construcción en enfoscado y revoco.

Las mezclas RCC y CE son las que mejores resultados arrojan en cuanto a la resistencia a la compresión, con un curado de 7 días el cual es un corto periodo para ensayar, mismo que debe ir aumentando a medida que el curado alcance los 28 días.

Las mezclas ensayadas presentan diferentes valores de resistencia a la compresión, dando mayor resistencia las que están conformadas por cemento, relave y solución activadora (RCC, 22.06 MPa), seguido de la mezcla de relave, cemento y solución activadora (CE, 20.11 MPa), luego la mezcla de cemento, relave y agua (RCA, 7.72 MPa) y por último la mezcla de relave, cemento y arcillas aluminicas (GEO, 5.29 MPa).

Estos valores comparados con los obtenidos en las mezclas de relave, cemento y arena (6.93 MPa y 1.55 MPa) del trabajo realizado por Charlot Montes y Bayrón Rojas en su proyecto de tesis con el tema “Obtención de concreto a partir del reúso de relaves de flotación de minerales polimetálicos de California Santander” en 2023, presentan mayor resistencia, la diferencia podría encontrarse en el tamaño de grano del relave y en el uso la solución activadora -carbonato de calcio- (Montes & Rojas, 2023).

Los parámetros para definir las mezclas con relaves mineros como materiales peligrosos se determinaron con base a límites permisibles que se presentan en la legislación ambiental ecuatoriana (TULSMA, 2017) y los estándares de la calidad de agua potable en los países de América de la Organización Mundial de la Salud (OMS) (Trueque, 1993b).

En la **Tabla 7** se hace una comparación entre los valores obtenidos y los estipulados en las dos legislaciones.

Tabla 7 Comparación de los datos obtenidos en el ensayo de lixiviación con relación al TULSMA.

ELEMENTOS mg/L	MEZCLAS				Concentración TULSMA (mg/L)	*Concentración máxima permitida OMS (mg/L)
	RCA	RCC	GEO	CE		
Al	0,52	2,4	3,17	0,47	0,1	0,2
Ca	137,21	4,1	10,13	343,69	-	-
Cd	BLD	BLD	0.17	BLD	0,001	0,003
Cr	0.76	2.47	0.08	0.24	0.032	0,05
Cu	BLD	0.06	0.36	BLD	0.005	2
Fe	BLD	0,14	4,82	BLD	0,3	0,3
K	20,83	26,48	16,03	10,71	-	-
Mg	BLD	BLD	0.55	BLD	-	-
Mn	BLD	BLD	0.13	BLD	0,1	0,5
Ni	BLD	BLD	BLD	BLD	0,025	0,02
P	0,56	0,67	4,01	0,6	10	-
S	10,5	315,43	429,95	3,41	250 (sulfatos)	250 (sulfatos)
Zn	BLD	BLD	0.83	BLD	0.03	3

Se puede concluir que los valores de Al y Cr en las cuatro mezclas están levemente elevados, en los morteros de RCC y GEO tenemos valores de Cu y S bajos

según la TULSMA y aceptable según la OMS, en la mezcla GEO el Cd, Fe, y Zn superan los mínimos establecidos por la legislación ecuatoriana.

Las mezclas GEO y RCC son las que menos elementos presentes en el relave inmovilizaron, mientras que el Mn, Ni P han sido neutralizados en todas las mezclas, esto podría ser por la carbonatación producida en el curado de las mezclas realizadas.

Si comparamos los valores de los elementos conseguidos en el ensayo de lixiviación, con los obtenidos el trabajo realizado por los técnicos del Instituto de Investigación Geológico y Energético en estudio de caso “Aprovechamiento de relaves mineros, como agregado para la elaboración de adoquines” se puede concluir que, las mezclas con la solución activadora, generan carbonatación y ayudan a la formación de estructuras cristalinas que inmovilizan mejor los elementos presentes en los relaves (Enríquez et al., 2022).

CAPÍTULO 4

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 Conclusiones

- El tamaño de grano del material de la RCET es de 120 micras en promedio lo cual lo hace ideal para uso en construcción de enfoscado y revoco.
- El pH del material de la RCET es de 6.54 el cual es ligeramente ácido, lo que puede producir lixiviados al estar expuesto a condiciones ambientales.
- Las muestras preparadas RCC y CE tienen una alta resistencia a la compresión, lo cual indica que son aptos para el uso como concretos, mientras que las muestras RCA y GEO presentan la mitad de la resistencia ideal para un hormigón normal y hormigón liviano.
- Los valores del análisis inicial de elementos químicos en la muestra de la RCET son muy altos, en cuánto a, posibles elementos peligrosos o tóxicos para el medio ambiente, principalmente Al, As, Ba, Pb, Cr, Cd, Cu, Hg, S, Ti, Zn y Fe.
- Las mezclas GEO y RCC son las que menos elementos presentes en el relave inmovilizaron, mientras que el Mn, Ni, y P han sido neutralizados en todas las mezclas, esto podría ser por la carbonatación producida en el curado de las mezclas realizadas.
- Los parámetros de lixiviación en los morteros comparados con los de la legislación ecuatoriana y de la OMS indica que en un ambiente expuesto a alta

humedad se puede producir valores fuera de lo permisible para la salud como el contenido de Al, Ca, Cr y S.

- Las mezclas preparadas en morteros RCC y GEO son las que mayor porcentaje de cuarzo 14% y amorfos 77% (aluminosilicatos) han formado, con un porcentaje de calcita entre 8% y 4%, respectivamente. Mientras que las mezclas RCA y CE desarrollaron un 78% de amorfos, bajo cuarzo 5% y alto porcentaje de calcita 17%.
- El análisis TGA indica que las muestras RCA y CE muestran una pseudo estabilidad a partir de los 750 °C con un porcentaje de humedad entre el 81% y 84%, mientras que las muestras RCC y GEO no muestran estabilidad, la curva desciende al acercarse a los 1000 °C con porcentaje de humedad de 76% y 89%, respectivamente, lo que indica que posibles cambios físicos o químicos se pueden seguir efectuando en las transiciones cristalinas al aumentar la temperatura.
- El ensayo mediante el FTIR indica que en el proceso de mezcla y curado se han producido cambios significativos incrementando los compuestos silicios y aluminosilicatos y constatando una carbonatación en los morteros.
- En las imágenes SEM se observan texturas de las redes cristalinas geopoliméricas. En la muestra RCA se observa un desarrollo homogéneo fino del aglutinante, en la muestra RCC indica una fase sin reaccionar con un menor desarrollo del aglutinante, en las muestras CE y GEO la formación del aglutinante

está desarrollada con tamaños mayores a la muestra RCA, pero existen fases sin reaccionar.

- Las imágenes del microscopio óptico permiten identificar cristales traslúcidos con estructuras cristalinas definidas tetraédricas (cuarzos), con formas subhedrales y otros minerales con brillo metálico de coloraciones amarillentas (posibles sulfuros) todos estos dentro de una red cristalina amorfa.

4.2 Recomendaciones

- Las pruebas de resistencia se realizaron con 7 días de curado, se recomienda realizar una nueva prueba a los 28 días para verificar los datos obtenidos.
- Se recomienda ampliar los elementos ensayados en la lixiviación.
- Aumentar la solución activadora podría dar mejores resultados, aunque se podría probar con una de contenido sódico para evitar una carbonatación excesiva.
- Se recomienda desarrollar otras líneas de investigación que analicen otros posibles usos de los relaves de la RCET, considerando que, los contenidos de metales económicos identificados en los análisis geoquímicos son atractivos.
- Considerar una investigación complementaria a este estudio, indicando los costos de producción, para el uso de material de relave como sustituto de la arena para construcción a escala industrial.

CAPÍTULO 5

5. BIBLIOGRAFÍA

- AASHTOS. (2003). Práctica estándar para la Reducción de muestras de agregado a Prueba de Tamaño.
- Alcivar, E. (2015). Manejo de los desechos sólidos en la provincia de El Oro y su impacto ambiental en los ecosistemas.
<http://repositorio.utmachala.edu.ec/handle/48000/2949>
- ARCOM. (Julio de 2019). PROYECTO DE SEGUIMIENTO, CONTROL Y EVALUACIÓN DE LABORES MINERAS EN EL DISTRITO ZARUMA – PORTOVELO. Ecuador.
- ASGMI. (2022). Glosario técnico en materia de gestión de pasivos ambientales mineros.
<https://asgmi.org>
- Barrie, V. C. (2015). Potential of inorganic polymers (geopolymers) made of halloysite and volcanic glass for the immobilisation of tailings from gold extraction in Ecuador. *ELSEVIER*.
- BBC. (ENERO de 2019). *BBC NEWS MUNDO*. Obtenido de <https://www.bbc.com/mundo/noticias-america-latina-47007628>
- Bernal, S. A., Rodríguez, E. D., Gordillo, M., Provis, J. L., Delvasto, S., & De Gutiérrez, R. M. (2013). Geopolymerization of alternative aluminosilicate sources. *Journal of Materials Science*, 6145-6162.
- Bravo, C. (2022, February 15). Relavera El Tablón. Prefectura de El Oro.
https://youtu.be/oy_sKXxC5hl?feature=shared

- Chang, R. (2017). *SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HORMIGONES DE GEOPOLÍMEROS A PARTIR DE ZEOLITAS NATURALES*. Guayaquil.
- Davidovits, J. (1994). Properties of geopolymer cements. . *Proceedings of the First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Kiev, Ukraine*, 111-142.
- Davidovits, J. (1999). Chemistry of Geopolymeric system, terminology. The Proceedings of geopolymere. 9-39.
- Delaune, E., & Costa, D. (2021). BOLETÍN INSTITUCIONAL DEL SECTOR MINERO.
- Duxson, P., Fernandez, A., Provis, J., Palomo, A., & Van Denventer, J. (2007). Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science*, 42, 2917–2933.
- Enríquez, A., Hermosa, P., & Collahuazo, L. (2022). Estudio de caso para el aprovechamiento de relaves mineros procedentes de la concesión Campanillas, Zamora Chinchipe-Ecuador, como agregado para la elaboración de adoquines. *GEOLatitud*, 5.
- Fernández-Jiménez, A. (2014). *Alkali-activated materials: State-of-the-art report, RILEM TC 224-AAM*. Springer Science & Business Media.
- Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., & Sobrados, I. (2006). Alkaline-activated slag mortars: Mechanical properties and durability. *Cement and Concrete Research*, 9-15.

- González., D. G. (6 de Abril de 2022). GEOPOLÍMEROS Y SUS APLICACIONES. México. Obtenido de <https://celaya.tecnm.mx/geopolimeros-y-sus-aplicaciones/>
- Grupo de Expertos en Pasivos Ambientales Mineros de ASGMI. (Febrero de 2020). GLOSARIO TÉCNICO EN MATERIA DE GESTIÓN DE PASIVOS AMBIENTALES MINEROS.
- Henderson, R. L., Phillips, C. L., & Johnson, T. M. (2015). Stabilization of trace element contaminants in fly ash using novel geopolymer mixtures. *Journal of hazardous materials*, 46-53.
- INIGEMM. (2013). *Evaluación de la susceptibilidad a la contaminación de recurso hídrico subterráneo del Distrito Minero Zaruma-Portovelo*. Quito.
- Instituto de Ingenieros de Minas del Perú. (Diciembre de 2021). Conversión de relaves mineros en materiales geopoliméricos aditivados con nanopartículas de hidróxido de calcio, estudios preliminares. Perú. Obtenido de <https://revistamineria.com.pe/tecnico-cientifico/conversion-de-relaves-mineros-en-materiales-geopolimericos-aditivados-con-nanoparticulas-de-hidroxido-de-calcio:-estudios-preli>
- Kulczycka, J., Koziół, M., & Franus, M. (2019). Geopolymer binders as an alternative to Portland cement: An overview. *Applied Mechanics and Materials*, 788, 213-220.
- MAE. (29 de Enero de 2009). Ley de Minería. Quito, Ecuador.
- Martínez, G. (2022, April 6). GEOPOLÍMEROS Y SUS APLICACIONES _ TecNM Celaya. <https://celaya.tecnm.mx/geopolimeros-y-sus-aplicaciones/>

- MMSD. (2001). MINERALES Y DESARROLLO ECONÓMICO. chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://www.iiied.org/sites/default/files/pdfs/migrate/G00682.pdf
- Montes, C., & Rojas, B. (2023). Obtención de concreto a partir del reuso de relaves de flotación de minerales polimetálicos de California Santander.
- NEC. (2015). ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO.
- Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J., & Jalali, S. (2008). Investigations of tungsten mine waste geopolymeric binder: Strength and microstructure. *Construction and Building Materials*, 22. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.08.003>
- Pratt, W. T., Figueroa, J. F., & Flores, B. G. (1997). *Mapa Geológico de la Cordillera Occidental del Ecuador entre 3- 4o S, Proyecto de Desarrollo minero y control ambiental, Programa de información cartográfica y geológica*. Quito.
- Provis, J. L., Bernal, S. A., & Duxson, P. (2015). Role of fly ash composition in the immobilization of toxic elements during geopolymerization. *Chemosphere*, S467-S472.
- Qaidi, S. M. A., Tayeh, B. A., Zeyad, A. M., de Azevedo, A. R. G., Ahmed, H. U., & Emad, W. (2022). Recycling of mine tailings for the geopolymers production: A systematic review. *Case Studies in Construction Materials*, 16. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e00933>

Rees, C., Provis, J., Luckey, G., & Van Deventer, J. J. (2008). The mechanism of geopolymer gel formation investigated through seeded nucleation. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspect Vol 318*, 97-105.

Trueque, P. (1993a). ARMONIZACIÓN DE LOS ESTANDARES DE AGUA POTABLE EN LAS AMERICAS. chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://www.oas.org/dsd/publications/classifications/Armoniz.EstandaresAguaPotable.pdf

Trueque, P. (1993b). ARMONIZACIÓN DE LOS ESTANDARES DE AGUA POTABLE EN LAS AMERICAS. chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://www.oas.org/dsd/publications/classifications/Armoniz.EstandaresAguaPotable.pdf

TULSMA. (2017). ANEXO 1 DEL LIBRO VI DEL TEXTO UNIFICADO DE LEGISLACIÓN SECUNDARIA DEL MINISTERIO DEL AMBIENTE: NORMA DE CALIDAD AMBIENTAL Y DE DESCARGA DE EFLUENTES AL RECURSO AGUA.

Wallah, S., & Rangan, B. (2006). *Low-Calcium fly ash-based geopolymer concrete: Long-term properties*. Perth, Australia: Curtin University of Technology.

Yibrán Perera, Ahmadreza Hedayat, Nan Zhang, & Linda Figueroa. (2021). Conversión de relaves mineros en materiales geopoliméricos aditivados con nanopartículas de hidróxido de calcio_ estudios preli - Revista Minería.

- Zhang, Z., Provis, J. L., Reid, A., & Wang, H. (2016). Geopolymers for immobilization of Cr(VI)-contaminated soil: leaching performance and long-term stability. *Journal of Hazardous materials*, 304, 40-49.
- Zhao, Y., Xu, S., Sun, H., & Zhang, W. (2016). Synthesis and characterization of metakaolin-based geopolymer using alkaline activators. *Journal of Materials Science*, 228-238.