

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL
VALPARAÍSO –CHILE



REMEDIACIÓN ELECTROQUÍMICA DE NÍQUEL Y ZINC
EN RESIDUOS MINEROS

Tesis presentada por

DANIELA IGNACIA LEAL FERNANDEZ

Como requisito parcial para optar al título de

INGENIERO CIVIL QUÍMICO

Y al grado académico de

MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA QUÍMICA

Profesor Guía Dr. Henrik Hansen

Valparaíso, Noviembre de 2016

Título de la Tesis:

REMEDIACIÓN ELECTROQUÍMICA DE NÍQUEL Y ZINC EN RESIDUOS MINEROS

Autor:

DANIELA IGNACIA LEAL FERNÁNDEZ

Trabajo de Tesis, presentado en cumplimiento parcial de los requisitos para el título de Ingeniero Civil Químico y el Grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería Química de la Universidad Técnica Federico Santa María.

Dr. Henrik Hansen

M. Sc. Adrián Rojo

Dr. Carlos Carlesi

Valparaíso, Noviembre de 2016

*“A veces podemos pasarnos años sin vivir en absoluto,
y de pronto toda nuestra vida se concentra en un solo instante.”*

O. Wilde

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mis padres, Alejandra y Carlos, por darme su apoyo en todos estos años de estudio y también en la vida, por su amor incondicional y por enseñarme a luchar por todo aquello que quiero y anhelo. Por todos sus consejos en momentos que lo necesité y por mostrarme que ante cualquier cosa e inconveniente siempre se puede seguir adelante. A mis hermanos, Pauli y Cristóbal, por todo su apoyo, amor y comprensión. A ustedes, que a pesar de la distancia siempre estuvieron a mi lado.

A mi “Memé”, por ser la mejor abuela del mundo, gracias por cuidarme, por siempre estar preocupada de mí y de Pauli, por darme todo tu apoyo y amor infinito.

A Álvaro, mi amigo, mi compañero y el mejor hombre del mundo. Gracias por enseñarme a ver la vida desde una mirada diferente, por sacarme una sonrisa en cada uno de los momentos difíciles y por siempre enviarme todas las buenas vibras. Por todos esos cafés que compartimos pausadamente en medio del caos, por tu comprensión, amor, paciencia y por estar siempre a mi lado. Te amo porque eres todas esas cositas bellas que me hacen sentir muy bien.

A mis amigos de la Universidad, Nati, Poli, Tito, Tabi, Hernán, Meme y Cris, gracias por todos los buenos momentos, por ser un pilar fundamental en todos estos años, sin duda la universidad no hubiese sido lo mismo sin ustedes. Su amistad, bondad y apoyo incondicional hacen que los lleve siempre en mi corazón.

Finalmente, a mi director de Tesis, Dr. Henrik Hansen, agradezco haberme confiado este trabajo, por su ayuda, dedicación y apoyo durante todo este tiempo. A Rodrigo y Claudia por enseñarme todo lo que pudieron y aclarar cada una mis dudas, por su constante apoyo y ayuda desde un principio.

RESUMEN

La industria minera en Chile representa al año 2015 un 11,8 % del PIB nacional, con un total de 5.8 millones de toneladas de cobre fino exportadas correspondiente a un 35% de la producción mundial de este metal equivalentes a US\$30,000 millones. La alta producción de cobre junto con la disminución de la ley de mineral, ha hecho que la producción de residuos mineros aumente año a año, siendo de principal interés medioambiental los relaves mineros. La cantidad de relave que producida anualmente, su alto contenido en metales pesados como contaminantes y volumen, hace necesario plantear estrategias de gestión.

La remediación electrocinética de relaves mineros nace de la necesidad de estabilizarlo restándole reactividad química y con ello su daño en el medio ambiente. En este estudio se busca revalorizar los relaves recuperando el contenido de Níquel, Zinc y Cobre con campos eléctricos. En esta Tesis se propone una estrategia de estabilización que además valoriza el relave minero. A diferencia de otros tratamientos, este se encamina a que el costo de gestión sea menor por generar material de valor añadido como subproducto.

En este trabajo se realizan 5 experiencias para evaluar el movimiento de níquel, zinc y cobre en relación al voltaje aplicado y acidez inicial en remediación electrocinética. Se utiliza un relave minero proveniente de la Mina San José de la Sociedad Punta del Cobre.

Se utilizan dos niveles de Voltaje DC (20 V y 40 V), y dos niveles de acidez inicial, correspondiente a dos concentraciones de ácido sulfúrico agregado para realizar el pre-tratamiento del relave, 1 M y 2 M. Además se agrega un punto central con condiciones experimentales de 30 V y 1.5 M. Para todos los experimentos, se mantiene constante la humedad del relave correspondiente a 20% y el tiempo de tratamiento de 7 días.

Considerando las condiciones de remediación definidas, se puede comprobar que para una condición de mayor acidez inicial y mayor voltaje DC aplicado, la eficiencia de remoción de níquel, zinc y cobre aumenta considerablemente respecto de las demás experiencias. Se puede notar específicamente para zinc que esta condición favorece la solubilidad y su alta migración hacia el cátodo y compartimiento catódico como metal soluble, con una eficiencia de remoción promedio de un 46%, por lo cual sería posible la recuperación de este metal. Para el caso de Níquel se obtiene una eficiencia de remoción en la zona anódica de un 14%, mientras que para cobre de un 21%.

ABSTRACT

The mining industry in Chile represents 11.8% of the national GDP in 2015 with 5.8 million of tons of copper fine which corresponds to 35% of the world production of this metal equivalent to US\$30,000 million. The increment in production of copper and reduction of mineral law has increased each year the mining waste production. The amount of tailings that is produces annually, its high content in metals heavy as contaminants and volume, makes necessary to find management strategies.

The Electrokinetic Remediation (EKR) of mine tailings was developed due to of the need to stabilize the chemical reactivity and with its damage to the environment. This study is also looking for increasing the value of the tailings recovering of nickel, zinc and copper with electric fields. In this thesis a strategy of stabilization is proposed that also increase of value the mine tailings. In difference to other treatments, the cost of management is less by generating material of value added as by-product.

In this work 5 experiments were carried out to assess the movement of nickel, zinc and copper in relation to the applied voltage and initial acidity in Electrokinetic Remediation using mine tailings from the San Jose Concentration Plant.

Two levels of DC voltage (20 V and 40 V) were used, and two levels of initial acidity, corresponding to two concentrations of added sulfuric acid to the pre-treatment of the tailings, 1 M and 2 M. In addition, a central point with experimental conditions 30V and 1.5M as carried out. For all the experiments the humidity and the time of treatment maintains constant in 20% and 7 days respectively.

With the defined conditions of remediation, it can be observed that for a higher initial acidity condition and greater applied DC voltage, the efficiency of removal of nickel, zinc and copper increases significantly with respect to other experiments. It can be specifically noted for zinc that this condition favors the solubility and its high migration to the cathode and the catholyte as soluble metal, with a 46% average removal efficiency, so it would be possible the recovery of this metal. In case of nickel, a removal efficiency in the anode section gets of a 14% and 21% for copper in the same area.

Índice

Índice General

AGRADECIMIENTOS	ii
RESUMEN	iv
ABSTRACT.....	v
Índice.....	vi
Índice General.....	vi
Índice de Tablas	ix
Índice de Figuras	x
Introducción.....	xi
Objetivos	xii
Objetivo General.....	xii
Objetivos Específicos.	xii
CAPITULO I.....	1
1. ANTECEDENTES GENERALES.....	1
1.1. Industria minera en Chile.....	1
1.2. Generación de relave a partir del proceso de extracción y concentración de minerales de Cobre.....	1
1.2.2. Residuos Mineros.	3
1.3. Relaves mineros.	3
1.3.1. Conflicto Ambiental.	4
1.4. Potencial de recuperación de metales.	6
1.5. Tecnologías de remediación de suelos con metales pesados.	6
1.5.1. Remediación Física.....	6
1.5.2. Remediación Química.....	7
1.5.3. Remediación biológica.....	7
1.6. Remediación de Relaves Mineros por medio de Remediación Electrocinética	8
1.7. Importancia de remediación de Níquel, Zinc y Cobre.	9

CAPITULO II.....	12
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	12
2.1. Remediación Electrocinética.....	12
2.2. Transporte electroquímico.	15
2.2.1. Electro-migración.....	15
2.2.2. Electroósmosis.....	16
2.2.3. Electroforesis.....	17
2.2.4. Difusión.....	18
2.3. Factores que influyen en el proceso de EKR.	18
2.3.1. pH.....	18
2.3.2. Contenido de Agua (humedad).	19
2.3.3. Naturaleza Química del Suelo.....	20
2.3.4. Naturaleza del contaminante.	20
2.3.5. Naturaleza y arreglo de los electrodos.....	20
2.4. Campo eléctrico aplicado.....	20
2.5. Carga Eléctrica.....	21
2.6. Consumo de Energía	21
CAPITULO III.....	22
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	22
3.1. Materiales y Reactivos.....	22
3.1.1. Materia Prima.	22
3.1.2. Reactivos.....	23
3.1.3. Materiales de laboratorio.	23
3.2. Planificación experimental.....	23
3.3. Equipo experimental.....	24
3.3.1. Equipo Principal.	24
3.3.2. Equipo Secundario.	26
3.4. Procedimiento Experimental.	27
3.4.1. Montaje de Celda de Remediación Electrocinética.....	27
3.4.2. Conexión circuito eléctrico.	27

3.4.3.	Desarme de experiencias.....	28
3.4.4.	Análisis Químicos.....	28
3.4.4.1.	Medición de pH.....	28
3.4.4.2.	Determinación de la concentración de Metales Totales.....	28
3.4.4.3.	Determinación de la Concentración de Metales Solubles.....	29
CAPITULO IV.....		30
4.	ANALISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
4.1.	División de la celda de remediación.	30
4.2.	Perfiles de Corriente y Distribución de pH en relave.....	31
4.3.	Distribución de pH.	33
4.4.	Remoción de Metales.....	34
4.4.1.	Concentración normalizada de metales.....	34
4.4.1.1.	Níquel Total.....	34
4.4.1.2.	Níquel Soluble.	36
4.4.1.3.	Zinc Total.....	37
4.4.1.4.	Zinc Soluble.	38
4.4.1.5.	Cobre Total.....	40
4.4.1.6.	Cobre Soluble.....	41
4.4.2.	Eficiencia de remoción de metales pesados.....	42
CAPITULO V.....		45
5.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	45
Referencias		47
6.	ANEXOS.....	50
ANEXO 1: Concentración de Níquel Soluble.		50
ANEXO 2: Mediciones de pH.....		50
ANEXO 3: Balance de Materia de Metales.		51

Índice de Tablas

Tabla 1.1	Producción de Metales en Chile, año 2015 (SONAMI, 2016a).....	1
Tabla 1.2	Depósitos de Relaves a nivel nacional según su estado.....	4
Tabla 1.3	Contenido de Cobre, Níquel y Zinc en relaves de la minería del Cobre en Chile.....	10
Tabla 1.4	Valor objetivo y valor de intervención para un suelo estándar (10% de materia orgánica, 25% de arcilla).....	10
Tabla 1.5	Parámetros A, B y C de la ecuación 1.1 para cada metal.....	11
Tabla 1.6	Valores objetivo y valores de intervención relave estudiado (0% de materia orgánica, 15% de arcilla).....	11
Tabla 3.1	Condiciones de operación utilizadas en cada experimento.....	24
Tabla 4.1	Condiciones experimentales, corriente media carga neta y energía para cada experimento.....	31
Tabla 4.2	Concentración de níquel total y concentración normalizada de níquel total.....	35
Tabla 4.3	Concentración de zinc total y concentración normalizada de zinc total...	37
Tabla 4.4	Concentración de zinc soluble y concentración normalizada de zinc soluble.....	39
Tabla 4.5	Concentración de cobre total y concentración normalizada de cobre total.....	40
Tabla 4.6	Concentración de cobre soluble y concentración normalizada de cobre soluble.....	42
Tabla 4.7	Eficiencias de Remoción para Níquel, Zinc y Cobre en las experiencias de EKR.....	43
Tabla 6.1	Concentración de níquel soluble y concentración normalizada de níquel soluble.....	50
Tabla 6.2	Concentración de níquel soluble y concentración normalizada de níquel soluble.....	50
Tabla 6.3	Balance de materia de níquel para experimento 1.....	51
Tabla 6.4	Balance de materia de níquel para experimento 2.....	51
Tabla 6.5	Balance de materia de níquel para experimento 3.....	52
Tabla 6.6	Balance de materia de níquel para experimento 4.....	52
Tabla 6.7	Balance de materia de níquel para experimento 5.....	52
Tabla 6.8	Balance de materia de zinc para experimento 1.....	53
Tabla 6.9	Balance de materia de zinc para experimento 2.....	53
Tabla 6.10	Balance de materia de zinc para experimento 3.....	53
Tabla 6.11	Balance de materia de zinc para experimento 4.....	54
Tabla 6.12	Balance de materia de zinc para experimento 5.....	54
Tabla 6.13	Balance de materia de cobre para experimento 1.....	54
Tabla 6.14	Balance de materia de cobre para experimento 2.....	55
Tabla 6.15	Balance de materia de cobre para experimento 3.....	55
Tabla 6.16	Balance de materia de cobre para experimento 4.....	55
Tabla 6.17	Balance de materia de cobre para experimento 5.....	56

Índice de Figuras

Figura 2.1	Sistema de Remediación Electro-cinética in situ (Reddy & Cameselle, 2009).....	13
Figura 2.2	Representación esquemática de Electro migración de un suelo bajo la aplicación de un campo eléctrico.....	15
Figura 2.3	Representación esquemática del flujo electro osmótico generado bajo la aplicación de un campo eléctrico.....	16
Figura 2.4	Representación esquemática de Electroforesis dado por aplicación de un campo eléctrico.....	17
Figura 3.1	Localización de Relave minero. Fuente: www.pucobre.cl	22
Figura 3.2	Esquema de la celda de remediación electrocinética utilizada en los experimentos, (a) vista superior, (b) vista frontal.....	24
Figura 3.3	Fuente de Poder.....	25
Figura 3.4	Adquisidor de datos Multitester.....	25
Figura 3.5	Esquema de Instalación Experimenta.....	26
Figura 4.1	División de la celda de remediación.....	30
Figura 4.2	Perfil de corriente para cada uno de los experimentos.....	31
Figura 4.3	pH del relave antes y después del tratamiento con EKR, (a) para las experiencias 1 y 2, (b) las experiencias 3 y 4 y (c) experiencia 5.....	33
Figura 4.4	Concentración normalizada de Níquel total para cada experiencia.....	35
Figura 4.5	Diagrama de Pourbaix para un sistema Ni-S-H ₂ O a 25°C y concentraciones estándar.....	36
Figura 4.6	Concentración normalizada de Zinc Total para cada experiencia.....	37
Figura 4.7	Concentración normalizada de Zinc Soluble para cada experiencia.....	38
Figura 4.8	Concentración normalizada de Cobre total para cada experiencia.....	40
Figura 4.9	Concentración normalizada de Cobre Soluble para cada experiencia.....	41

Introducción

La industria del cobre en Chile se encuentra directamente relacionada con el desarrollo económico del país, principalmente por ser el mayor productor a nivel mundial de cobre y además, tener las mayores reservas de este metal (COCHILCO, 2015). En consecuencia del aumento en la producción y de la baja ley de los minerales explotados, se ha producido un aumento en los residuos mineros generados, los cuales son sólo almacenados en lugares dispuestos para ellos y no son tratados. El cobre producido desde minerales sulfurados produce relaves mineros como consecuencia del proceso de concentración por flotación.

Los relaves son una suspensión de sólidos en agua y se caracterizan por su bajo contenido en cobre y otros elementos de valor, es por esto que son acumulados en tranques de relaves. Los relaves contienen metales pesados como cobre, plomo, cadmio, níquel y zinc, entre otros; lo que sugiere que se busque y realice una estrategia de manejo y una potencial revalorización de los relaves mineros.

El manejo ambiental de estos residuos involucra numerosos aspectos, principalmente relacionados con el potencial de contaminación de aguas superficiales y subterráneas por metales pesados debido al drenaje ácido.

En Chile se han realizado estudios de caracterización de residuos mineros, entre ellos relaves, encontrándose elementos de valor asociados a la producción (CORFO, 2013). Si bien la concentración de estos elementos de valor es baja, esto podría compensarse económicamente gracias al alto volumen de material existente y a la granulometría de estos desechos, que ya han sido procesados en las plantas de concentración de minerales. Bajo estas condiciones se hace atractiva la búsqueda de procesos de recuperación de metales pesados que tengan un valor económico, agregando valor a los relaves mineros.

Es relevante que se obtenga un método eficiente de remediación y estabilización de relaves, sin embargo si se encuentran procesos que faciliten la extracción de los metales pesados desde los relaves mejora las estrategias de gestión de estos. En los últimos años, se han llevado a cabo estudios de remediación electrocinética de suelos y relaves mineros contaminados con metales pesados (Kim et al., 2009; Hansen et al., 2005, Rojo et al., 2006) los cuales muestran resultados favorables en cuanto a la estabilización de estos residuos, sin embargo, la gran mayoría de estos estudios se centran en la remoción de cobre desde los relaves mineros ya que en Chile es el metal de mayor importancia. Bajo este escenario, se desarrollarán experimentos de remediación electrocinética para evaluar la remoción de níquel y zinc de un relave minero.

Objetivos

Objetivo General.

El objetivo general de esta tesis es analizar el comportamiento de Níquel, Zinc y Cobre en la remediación electro cinética de relaves mineros.

Objetivos Específicos.

- Analizar el efecto de la intensidad de corriente sobre la concentración de Níquel y Zinc en la remediación electro cinética de un relave minero.
- Analizar el efecto del pH sobre la concentración de Níquel y Zinc en la remediación electro cinética de un relave minero.

1. ANTECEDENTES GENERALES

1.1. Industria minera en Chile.

La industria minera chilena está conformada de productos minerales metálicos como no metálicos, donde el Cobre, Plata, Oro, Molibdeno y Hierro se destacan debido a que representan las principales exportaciones del país.

Al año 2015, las exportaciones mineras alcanzaron un total de US\$34.900 millones, lo que representa un 56% de las exportaciones totales del país. En la tabla 1.1 se presentan los principales metales producidos al año 2015.

Tabla 1.1. Producción de Metales en Chile, año 2015 (SONAMI, 2016a).

Mineral	Producción	Exportación Millones US\$ FOB
Cobre [TMf]	5.800.000	30.253
Oro [kg]	40.800	778
Plata [kg]	1.511.000	211
Molibdeno [TMf]	52.500	171
Hierro [TMf]	16.000.000	701

Si bien, el Hierro corresponde al metal con mayor producción a nivel país, la importancia radica en el Cobre, debido a que este mineral realizó un aporte al Producto Interno Bruto (PIB) nacional de un 11,85% al año 2015, cifra que ha disminuido desde el año 2006, donde alcanza un valor máximo del 20,7% aportado al PIB (MCH, 2014), efecto generado por la baja del precio internacional trazado en las Bolsas de Metales de Londres, Shanghái y Nueva York. Sin embargo, Chile posee cerca del 29 % de las reservas mundiales de Cobre, siendo hoy en día el líder en la producción mundial (SONAMI, 2016b).

1.2. Generación de relave a partir del proceso de extracción y concentración de minerales de Cobre.

La producción de cobre involucra procesos de alta tecnología, que permiten la transformación físico-química de una roca de mineral a un producto metálico. Existen dos líneas de procesamiento de mineral de cobre, piro metalurgia e hidrometalurgia, las cuales dependen del tipo de mineral a ser procesado. Los minerales sulfurados se tratan a través del proceso de piro metalurgia mientras que los minerales oxidados por medio de

hidrometalurgia. Si bien estos procesos de recuperación son distintos, tienen en común la primera fase de tratamiento, correspondiente a la concentración de minerales.

1.2.1. Concentración de minerales.

La concentración de minerales se basa en propiedades físico-químicas de los metales que facilitan su separación de minerales sin valor económico, entre las que se encuentran la hidrofobicidad, diferencias de densidad y conductividad eléctrica.

El proceso de concentración de minerales o beneficio de minerales contempla las etapas de exploración de yacimiento, extracción de minerales, chancado, molienda y flotación (CODELCO, 2016).

- **Exploración del Yacimiento:** Corresponde a la etapa de planificación de la mina. En esta etapa se identifican aquellas zonas que poseen mineral suficiente para su extracción y producción de manera rentable.
- **Extracción de Minerales:** Se extrae la roca desde la mina, la cual posee los minerales de cobre. Para acceder al mineral, es necesaria la remoción de material inerte sin valor comercial llamado lastre o estéril en una proporción estéril/mineral de 3:1. El mineral con valor comercial extraído es transportado hacia la planta de procesamiento, mientras que el material estéril es dispuesto en zonas establecidas para su desecho.
- **Chancado:** Corresponde a una secuencia de equipos encargados de reducir el tamaño de rocas extraídas de la mina. La roca es reducida a un tamaño mínimo de 3 [mm]. Los minerales oxidados luego del chancado van directo al proceso hidrometalúrgico, y los minerales sulfurados continúan los siguientes procesos de concentración de minerales.
- **Molienda:** Corresponde a una segunda etapa de reducción de tamaño para los minerales sulfurados provenientes del proceso de chancado, los cuales son reducidos de tamaño del orden de micrones para luego ser enviados al proceso de flotación.
- **Flotación:** Corresponde a un proceso físico-químico de separación de los minerales sulfurados y de valor de otros minerales y especies que componen la mayor parte de la roca extraída y que no poseen valor económico. Los minerales provenientes de la molienda, junto con agua y aditivos químicos que permiten la generación de espuma que colecta los minerales que contienen cobre, decantando aquellos minerales que no tienen valor comercial. Del proceso de flotación se obtiene mineral concentrado de cobre por la parte superior de una celda de flotación, y relave o cola por la parte inferior. El concentrado es secado y dispuesto para su posterior tratamiento, mientras que el relave es un residuo de la flotación, el cual es trasladado a sitios especiales para su disposición.

Luego de las etapas de concentración, de acuerdo a si la matriz de mineral es sulfurada u oxidada seguirá distintos procesos. El proceso pirometalúrgico para los minerales sulfurados, el cual requiere la energía de combustión para la recuperación de cobre metálico, aquí se llevan a cabo los procesos de fusión, conversión, refinado a fuego y electro-refinación. En el proceso hidrometalúrgico, se tratarán los minerales oxidados por medio de los procesos de lixiviación, extracción por solvente y electro-obtención.

1.2.2. Residuos Mineros.

Al año 2015, la producción de cobre en Chile corresponde a 5.8 millones de toneladas métricas al año, lo que corresponde al 31.1% de la producción mundial (COCHILCO, 2015). El aumento de la producción de Cobre, junto con la constante disminución de la ley media de los minerales extraídos ha provocado un importante aumento en la generación de residuos mineros, especialmente relaves, los cuales deben ser manejados y dispuestos de forma responsable. Considerando que la ley media de cobre de los minerales explorados en Chile, es inferior al 1%, se tiene que para cada tonelada de cobre equivalente producida, como cátodo o concentrado, se producen alrededor de 300 a 400 toneladas de residuos mineros (Wirtz, 2012) y según SERNAGEOMIN, al año 2011 se produjeron 5.257.000 toneladas métricas de cobre fino lo que generó cerca de 114 millones de toneladas de relaves (Minería Chilena, 2012).

Las grandes dimensiones de la minería en Chile, hacen que los materiales depositados y las emisiones de los contaminantes sean de una gran preocupación para las autoridades y la población en aquellas zonas donde las empresas tienen sus procesos productivos, especialmente en locaciones cercanas a depósitos de relaves.

Los principales residuos generados por las operaciones mineras corresponden a material estéril, gases de combustión, material particulado, escoria y relaves. Si bien, todos los residuos son importantes, este trabajo se centrará en los Relaves Mineros, materia prima para el estudio de recuperación de cobre, níquel y zinc, llevado a cabo en el presente trabajo de tesis.

1.3. Relaves mineros.

Corresponden a una suspensión de sólidos en líquidos, formando una pulpa, los cuales se generan en las plantas de concentración húmeda o flotación de minerales. Constituyen la fracción pobre en elementos de interés del mineral inicialmente extraído, por lo que no tienen valor económico, pero poseen pequeñas cantidades de cobre y otros metales pesados que no lograron flotar, además pueden contener otros reactivos químicos perjudiciales para la salud. Su composición química depende de la composición del mineral

y sus propiedades físicas (porcentaje de sólidos, granulometría, etc.) dependen de las características del proceso de concentración utilizado en la faena minea.

Se disponen principalmente en forma de pulpa en sitios especiales denominados tranques de relaves, los que están diseñados para permitir la decantación de los sólidos en suspensión y recuperación o eliminación de la fase líquida.

1.3.1. Conflicto Ambiental.

Como se menciona anteriormente, la reducción en la ley de minerales de cobre ha hecho que se deba aumentar la cantidad de material sin valor comercial para mantener la producción de cobre, con un consecuente aumento de los residuos.

Hace algunas décadas, era común en Chile y en otros países mineros, depositar los relaves en sitios convenientes para la empresa, incluyendo cauces de ríos, lagunas, quebradas, valles o directamente en el mar. Actualmente, debido a las normas vigentes y a una mayor conciencia ambiental, los relaves son dispuestos en zonas especialmente destinadas para ello, denominados tranques de relave, donde se reducen los efectos perjudiciales sobre el medio ambiente.

La tabla 1.2 muestra el registro de los tranques de relave oficiales a Julio de 2015 (SERNAGEOMIN, 2015). Los depósitos de relaves Abandonados corresponden a depósitos que no tienen dueño conocido ni resolución de origen, aquellos No Activos corresponden a un depósito con dueño conocido pero fuera de operación; aquellos calificados como Activos tienen dueño conocido y se encuentran operando; finalmente los calificados como Sin Información son aquellos depósitos con los que no se cuenta con información para establecer su estado.

Tabla 1.2. Depósitos de Relaves a nivel nacional según su estado (SERNAGEOMIN, 2015).

Estado	Cantidad
Abandonado	95
Activo	158
No Activo	359
Sin Información	39
Total	651

Los tranques de relaves están formados por un muro de contención y una cubeta, donde los sólidos sedimentan y en la superficie se forma una laguna de aguas claras (SERNAGEOMIN, 2003). Tienen una zona de resguardo, donde se permite la percolación del líquido contenido en las pulpas para su recuperación. Sin embargo, estas estructuras conllevan riesgos, y si bien, mediante su uso se reducen las consecuencias ambientales, no

es menos cierto que los factores de contaminación se encuentran presentes y se les debe prestar atención (SERNAGEOMIN, 2007).

Los riesgos anexos a la existencia y operación de los tranques de relaves corresponden a:

- Riesgo sísmico.
- Riesgo Hidrogeológico.
- Contaminación de suelos.
- Emisiones de material particulado.

El riesgo sísmico en Chile es un factor frecuente y sumamente importante a considerar en cualquier tipo de edificación. En los últimos sucesos sísmicos se ha sabido controlar la situación a causa de los altos estándares de construcción de los nuevos tranques de relaves, sin embargo, aún existen construcciones antiguas, las cuales pueden tener este riesgo.

El riesgo hidrogeológico se refiere a los efectos sobre el medio ambiente debido a arrastre de desechos producido por las lluvias, acidificación de las aguas, solubilización de metales, arrastre de sedimentos y contaminación de napas subterráneas. Estos riesgos están asociados a la inestabilidad de muros o a la baja impermeabilización de los suelos. La acidificación de las aguas de los relaves producto de la acción de bacterias presentes, causan la disolución de los metales, permitiendo la percolación hacia aguas subterráneas y poniendo en riesgo cauces de ríos aledaños.

La contaminación de los suelos, con un mayor impacto en suelos agrícolas, es debido a los compuestos químicos y metales pesados presentes en los relaves. Al realizar una reforestación de un suelo que anteriormente fue utilizado por un relave que fue abandonado o cerrado, los compuestos químicos y metales serán absorbidos por las plantas, lo que causará daño tanto en las plantas como animales y personas que las consuman.

En cuanto a las emisiones de material particulado, estas se generan durante la operación normal de un tranque de relaves y son perjudiciales para las poblaciones vecinas a ellos, debido principalmente a la granulometría fina, transporte, disposición del relave y evaporación de la fracción líquida, lo cual permite que el material particulado sea transportado por acción del viento por arrastre de material fino, contaminando sectores aledaños y lejanos al tranque.

La gran producción de cobre trae consigo una gran cantidad de contaminantes dispuestos en el medio ambiente. La pérdida de metales hacia los depósitos de residuos durante los procesos de concentración y refinación de minerales de cobre es un componente potencialmente importante en el ciclo tecnológico del cobre (Gordon, 2002) lo que hace atractiva una estrategia de revalorización de relaves que tengan una concentración de metales pesados atractivos económicamente.

1.4. Potencial de recuperación de metales.

En Chile, se han realizado estudios y caracterizaciones de residuos mineros, encontrándose en ellos elementos de valor asociados a la producción de cobre, oro, plata, entre otros (CORFO, 2013). Si bien, la concentración de metales pesados y otros elementos de valor económico no es muy elevada, esto puede ser compensado por la densidad y granulometría de las partículas en el residuo como además el gran volumen de material existente. Dadas estas condiciones, es atractiva la búsqueda de procesos de recuperación de metales pesados con valor económico, asignándole un nuevo valor a los relaves mineros.

1.5. Tecnologías de remediación de suelos con metales pesados.

Existen diversas tecnologías de remediación de metales pesados (Brandl & Xenidis, 2005; Yao, Li, Xie & Yu, 2012), las cuales pueden ser *in situ*, que se aplican sin necesidad de trasladar el suelo contaminado y son de utilidad cuando el volumen de suelo a tratar es muy grande por lo que se hace inviable el tratamiento *ex situ*, donde se hace totalmente necesario realizar un traslado del suelo contaminado. Dentro de las técnicas de remediación de metales pesados, se pueden mencionar:

1.5.1. Remediación Física. Normalmente este tipo de remediación incluye métodos de desorción térmica o el reemplazo del suelo.

1.5.1.1. Desorción Térmica: Corresponde a una tecnología *ex situ*, utiliza fuentes de calor con el fin de que el contaminante se volatilice. Algunos metales volatilizados (e.g. Hg, As) son colectados utilizando presión de vapor o una corriente de gas a cierta temperatura para lograr la remoción de los metales pesados. Puede ser clasificada como desorción de alta temperatura (320-360 °C) o desorción de baja temperatura (90-320°C).

1.5.1.2. Sustitución del suelo: corresponde a una técnica *in situ*, generalmente se reemplaza una parte del suelo contaminado con el objetivo de disminuir la concentración de la especie contaminante, incrementando la capacidad ambiental del suelo. Suelen existir tres tipos de esta tecnología, recambio de suelo, excavación del suelo, y la importación de suelo. El recambio de suelo se refiere a la eliminación del suelo contaminado y al reemplazo de este por

uno “nuevo” y corresponde a un método adecuado para pequeñas extensiones de suelo contaminado. En el caso de la excavación del suelo, se realiza una excavación profunda en el suelo contaminado, realizándose una eliminación de los contaminantes por drenaje hacia el sitio excavado. Finalmente, la importación de suelo corresponde a la adición de una gran cantidad de suelo limpio sobre el suelo contaminado, cubriéndolo superficialmente o realizando una mezcla para disminuir la concentración de contaminante.

1.5.2. Remediación Química.

- 1.5.2.1. Lixiviación química: Tratamiento *ex situ*, corresponde al lavado del suelo contaminado utilizando agua fresca, reactivos u otros fluidos que puedan liberar el contaminante del suelo. Por medio de mecanismos de intercambio iónico, precipitación o adsorción, los metales pesados son eliminados del suelo y transferidos a la fase líquida, por lo que son recuperados en los lixiviados.
- 1.5.2.2. Fijación química: Corresponde a un tratamiento *in situ*, donde se añaden materiales o reactivos al suelo contaminado con metales pesados, con el fin de formar compuestos tóxicos insolubles o difícilmente móviles, disminuyendo así el riesgo de solubilización de los metales pesados en agua o absorción por plantas. Se puede utilizar en suelos con baja concentración de metales pesados.
- 1.5.2.3. Remediación electrocinética: corresponde a una técnica de remediación o recuperación *in situ* para suelos porosos, en la cual se le aplica un voltaje entre dos electrodos situados en el suelo generándose un gradiente de campo eléctrico entre ellos, lo que conlleva a que los contaminantes se movilicen hacia uno de estos dependiendo de su estado de oxidación.
- 1.5.2.4. Vitricación: Esta tecnología que puede ser utilizada tanto *in situ* como *ex situ*, corresponde al calentamiento del suelo a temperaturas de 1200-1400 °C, donde la materia orgánica presente se volatiliza o descompone.

1.5.3. Remediación biológica.

- 1.5.3.1. Fito remediación. Utiliza plantas para fijar o adsorber contaminante, con el fin de reducir o eliminar el riesgo que estos tienen. Corresponde a un tratamiento *in situ*, entre los que se encuentran Fito estabilización, Fito volatilización y Fito extracción. La Fito estabilización, corresponde a la fijación de los metales pesados por medio de adsorción y precipitación, con el fin de reducir su migración y biodisponibilidad, evitando la migración hacia

aguas subterráneas o la cadena alimentaria. La Fito volatilización corresponde a la transferencia de los metales pesados al estado vapor o adsorción de los metales y transferencia hacia el estado gaseoso. Fito extracción es la adsorción de metales pesados utilizando plantas tolerantes que los acumulan y luego son transferidos a las partes superiores de las plantas.

- 1.5.3.2. Remedación Biológica: Los microorganismos no pueden degradar ni destruir los metales pesados, pero pueden afectar la migración a través del cambio de sus propiedades físicas y químicas. Los mecanismos de remediación biológica incluye la formación de complejos extracelulares, precipitación, reacciones de óxido-reducción y la acumulación intracelular. La lixiviación microbiana es una tecnología simple y eficaz para la extracción de metales pesados valiosos de minerales de baja ley o concentrados de minerales.

1.6. Remedación de Relaves Mineros por medio de Remedación Electrocínética (EKR).

La EKR es una técnica que ofrece ventajas en comparación a otras técnicas de remediación, que debido a las condiciones del suelo, tienen una limitada aplicación. La EKR es posible implementar tanto en suelos y sedimentos como también en cualquier material poroso. Puede ser utilizada en suelos saturados o insaturados, aunque funciona de mejor manera en suelos saturados. También puede ser utilizada en suelos heterogéneos, por lo que es posible tratar un amplio rango de contaminantes (Acar, et al., 1995). En casos en que el suelo presente una baja conductividad hidráulica o esté formado por partículas pequeñas, la utilización de otras metodologías como lixiviación química, sustitución de suelo, entre otras, puede significar un alto costo de operación, lo que sumado a bajas eficiencias de remoción hacen inviable su utilización.

En comparación con las demás tecnologías de remediación de metales pesados, esta técnica es *in-situ*, lo que permite una disminución de los costos. El proceso de remediación puede dirigirse a un área específica del suelo, dado que la remediación ocurre sólo entre los electrodos. Es una técnica aplicable a una amplia gama de contaminantes, como por ejemplo metálicos, que pueden moverse debido a su carga eléctrica, como también contaminantes sin carga, que se mueven debido al flujo de agua inducido.

Una limitación de la remediación electrocinética es el tiempo de proceso que suele ser del orden de días, meses o años dependiendo del contaminante. Pueden existir pérdidas de corriente debido a la presencia de iones con mayor abundancia en el suelo, lo que disminuye la eficiencia de remoción de los contaminantes de interés. Finalmente, este proceso podría cambiar el pH del suelo tratado, debido a la presencia de las reacciones de electrólisis de agua en las cercanías de los electrodos.

En el caso de los relaves, debido a que son un suelo poroso, de baja permeabilidad y conductividad hidráulica, de grano fino (partículas inferiores a los 0.40 [mm]), la mejor tecnología de remediación corresponde a EKR.

1.7. Importancia de remediación de Níquel, Zinc y Cobre.

La polución ocurre cuando un elemento o sustancia está presente en concentraciones mayores que la natural (línea base) como resultado de la actividad humana y tiene un efecto negativo sobre el ambiente y sus componentes. La contaminación con metales pesados ha causado serios problemas a la salud humana y al medio ambiente y principalmente es producida en sitios abandonados de alta actividad minera e industrial (Alloway, 2012).

Cobre, Níquel y Zinc son minerales esenciales para el desarrollo de las plantas, animales y seres humanos, sin embargo concentraciones elevadas de estos metales pueden causar problemas a la salud humana y animal.

El cobre se asocia a proteínas y enzimas y es esencial para la reproducción. Puede ser tóxico para animales en concentraciones entre 25 a 100 mg kg⁻¹. Para los humanos es tóxico pero no venenoso, puede causar la enfermedad de Wilson debido a la acumulación de cobre en el hígado y sistema nervioso central por la incapacidad del cuerpo a extraer este metal (Van Campen, 1991); puede causar úlceras, necrosis hepática y daño renal (Van Campen, 1991). En las plantas la concentración toxica esta entre 25 a 40 mg kg⁻¹.

El níquel es tóxico para los animales en concentraciones entre 50 a 100 mg kg⁻¹ cuando se encuentra como sal soluble y su toxicidad en los mamíferos es baja posiblemente debido a su baja absorción. La exposición prolongada a níquel puede inducir alergias e incluso, estudios han revelado un aumento en el riesgo de cáncer al pulmón y nasal en trabajadores de refinerías, fundición y minería de níquel (Zambelli, Uversky, & Ciurli, 2016).

Con respecto al zinc, está asociado a una gran cantidad de procesos metabólicos importantes, se encuentra principalmente en los huesos, músculos y piel; ayuda a la formación de insulina. Sin embargo, al ingerir cantidades elevadas de zinc en concentraciones superiores a 150 mg kg⁻¹ puede ser tóxico, generando náuseas, vómitos y

fiebre. Algunos valores de la concentración de estos metales en relaves (CORFO, 2013) se resumen en la tabla 1.3.

Tabla 1.3 Contenido de Cobre, Níquel y Zinc en relaves de la minería del Cobre en Chile (CORFO, 2013).

Elemento	El Soldado, Angloamerican [g/Ton]	Enami, Vallenar [g/Ton]	Collahuasi [g/Ton]
Cu	1.793	2439	3227
Ni	10,6	55,1	17,0
Zn	67,5	108,1	510,8

En Chile, no existen normas que regulen la calidad y la concentración de metales pesados en los suelos, es por esto que se utilizan guías internacionales para evaluar la concentración de cobre, níquel y zinc en el relave minero estudiado. Para este caso, se utiliza el Acta de Protección de Suelos de Holanda (Government Netherlands, 2000), la cual permite estimar el riesgo específico de suelos contaminados.

En la tabla 1.4 se muestran los valores objetivo (TV) que corresponden al valor máximo para que el suelo se considere limpio, y los valores de Intervención (IV) o valor de tratamiento por lo que el suelo se considera contaminado y es necesaria una intervención. Estos valores se muestran para cobre níquel y zinc en un suelo estándar, en el caso de no tratarse de un suelo estándar, el valor objetivo y el de intervención se encuentran relacionados según el contenido de materia orgánica y arcilla del suelo dado por la ecuación 1.1.

Tabla 1.4. Valor Objetivo y Valor de intervención para un suelo estándar (10% de materia orgánica, 25% de arcilla).

Parámetro	Valor Objetivo [mg/kg de suelo seco]	Valor de Intervención [mg/kg de suelo seco]
Cobre	36	190
Níquel	35	210
Zinc	140	720

$$(TV, IV)_{es} = (TV, IV)_{std} * \frac{A + (B \cdot (\%Ar)_{es}) + (C \cdot (\%M.O)_{es})}{A + B \cdot 25 + C \cdot 10} \quad (1.1)$$

Dónde, $(TV, IV)_{es}$ corresponden al valor objetivo y de intervención para el suelo estudiado, $(TV, IV)_{std}$ corresponde al valor de objetivo y de intervención para el suelo estándar (10% de materia orgánica y 25% de arcilla), $(\%Ar)_{es}$ y $(\%M.O)_{es}$ corresponden al porcentaje de arcilla y materia orgánica del suelo estudiado respectivamente. Los parámetros A, B y C de la ecuación 1.1 se resumen en la tabla 1.5, y son específicos para cada metal a analizar.

Tabla 1.5 Parámetros A, B y C de la ecuación 1.1 para cada metal.

Parámetro	A	B]	C
Cobre	15	0.6	0.6
Níquel	10	1	0
Zinc	50	3	1.5

Si el parámetro evaluado se encuentra por debajo del valor objetivo, se considera como suelo limpio y no se aplican restricciones a este suelo. En el caso que se encuentre por sobre el valor objetivo y bajo el valor de intervención, se tiene un suelo ligeramente contaminado y si supera el valor de intervención se considera que el suelo está seriamente contaminado por lo que requiere tratamiento.

En la tabla 1.6 se presentan los valores de blanco y de intervención para el suelo en específico, considerando un suelo sin contenido de materia orgánica y un 15% de arcilla. En promedio, el relave estudiado tiene concentraciones de 483, 31 y 97 [mg/kg de relave seco] de Cobre Níquel y Zinc respectivamente, donde sólo el Cobre supera el valor de intervención mientras que Níquel y Zinc se encuentran entre el valor objetivo y de intervención, lo que implica que el suelo se encuentra seriamente contaminado por Cobre y ligeramente contaminado por Níquel y Zinc.

Tabla 1.6. Valores objetivo y Valores de intervención relave estudiado (0% de materia orgánica, 15% de arcilla).

Parámetro	Valor Objetivo [mg/kg de suelo seco]	Valor de Intervención [mg/kg de suelo seco]	Valor en Relave [mg/kg de suelo seco]
Cobre	24	127	483
Níquel	25	150	31
Zinc	95	489	97

Estudios de remediación de níquel y zinc en suelos de granulometría fina, han demostrado que la mejor técnica de remediación de estos metales corresponde a la remediación electrocinética (Kim et al., 2009), en comparación con el lavado y solubilización y estabilización de estos metales en los suelos.

Dado que el relave en estudio presenta concentraciones entre los valores objetivo y los valores de intervención para níquel y zinc, y por sobre el valor objetivo para el cobre lo que indica una contaminación por estos metales pesados en el suelo, se efectuará una remediación electrocinética del relave para analizar la movilidad de éstos metales y en conjunto evaluar la eficiencia de remoción y la capacidad de gestionar estos residuos como nueva materia prima.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. Remediación Electrocinética.

La remediación electrocinética (EKR) corresponde a una técnica para la descontaminación y restauración de suelos, lodos y otros materiales sólidos contaminados con compuestos iónicos y no iónicos, que se hacen migrar mediante la acción de un campo eléctrico (Reddy & Cameselle, 2009). En los últimos años, esta tecnología ha sido de interés investigativo para estabilizar relaves mineros de la industria del cobre (Hansen et al., 2005; Rojo et al., 2006).

EKR es una técnica fisicoquímica con base en un proceso electroquímico, donde se genera un campo eléctrico producto de una aplicación de corriente eléctrica directa (DC) o una diferencia de potencial entre dos electrodos inertes localizados en los extremos de una celda electroquímica (Hansen et al., 2013). La aplicación de un campo eléctrico genera movimiento de los contaminantes de naturaleza iónica hacia el electrodo de carga opuesta, es decir, los aniones se desplazan hacia el ánodo, mientras que los cationes migran hacia el cátodo. Al mismo tiempo, se induce un flujo neto de agua en el interior del suelo o medio poroso, donde cualquier contaminante que se encuentre en solución es apto a ser eliminado (Reddy & Cameselle, 2009).

Un sistema característico de EKR se muestra en la figura 2.1. Se observa que se insertan electrodos en pozos perforados que rodean una región contaminada donde se aplica una corriente continua (DC) entre estos, induciendo el transporte de los contaminantes hacia los electrodos. Además se agregan soluciones en los pozos que contienen los electrodos, las cuales son bombeadas, tratadas y recirculadas para la remoción de los contaminantes, Es necesario seleccionar soluciones electrolíticas adecuadas de tal forma de inducir una química favorable para la eliminación de los contaminantes (Reddy & Cameselle, 2009).

La EKR es utilizada para eliminar numerosos contaminantes tanto inorgánicos como orgánicos. Dentro de los contaminantes inorgánicos se encuentran metales pesados catiónicos como por ejemplo Pb, Cd, Ni, Zn, Cu; metales aniónicos y otras especies aniónicas como Cr o As, los cuales presentan una mayor oposición que los metales catiónicos; contaminación radioactiva como los isotopos ^{90}Sr , ^{131}Y , ^{226}Ra , donde se aplica la remediación electrocinética principalmente para su contención. Con respecto a los contaminantes orgánicos, principalmente se utiliza para la eliminación de componentes orgánicos volátiles y solubles.

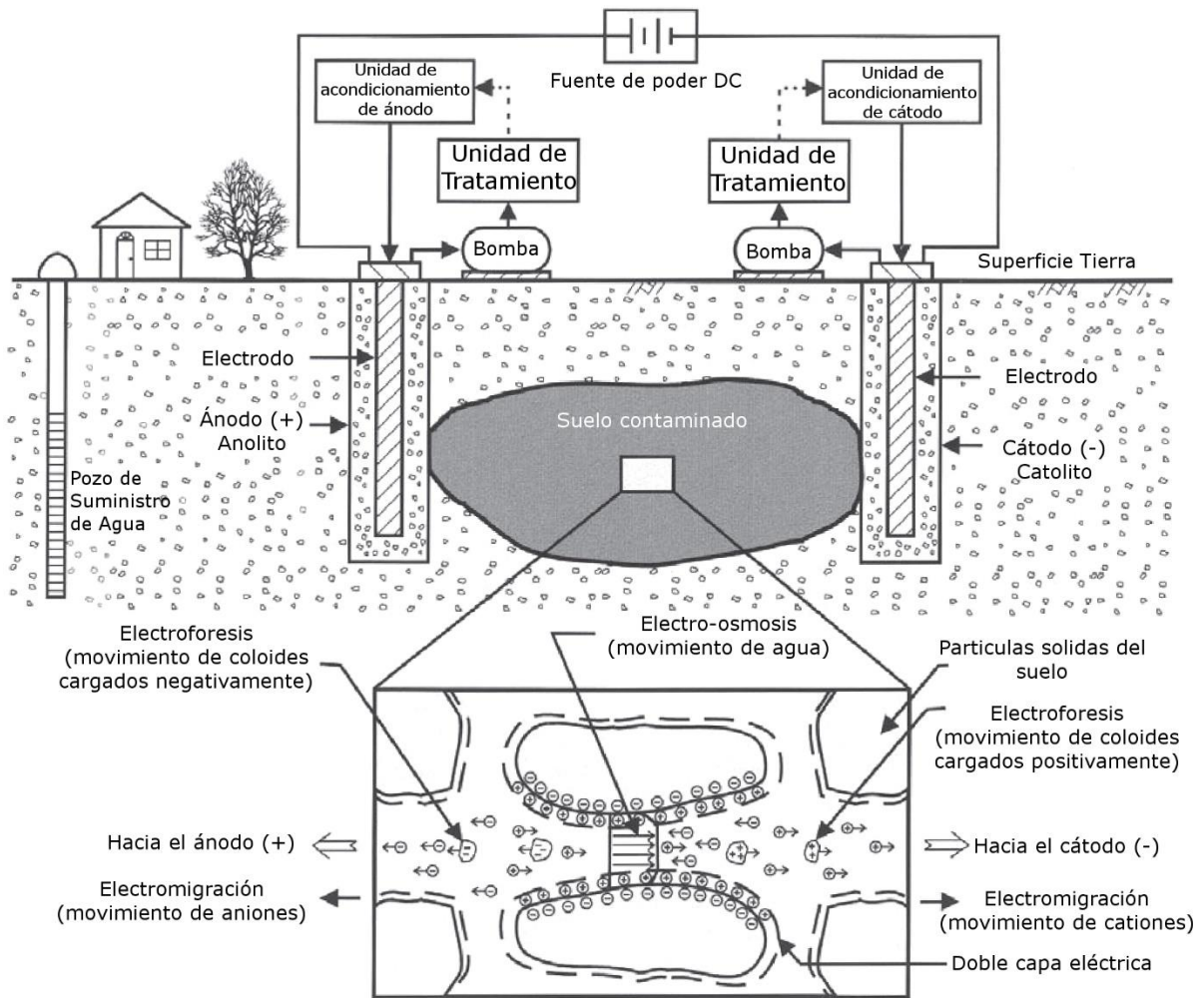


Figura 2.1. Sistema de Remediación Electro-cinética *in situ* (Reddy & Cameselle, 2009).

La aplicación de un bajo nivel de corriente directa (DC), resulta en cambios en el sólido tanto fisicoquímicos como hidrogeológicos, lo que conlleva al transporte de especies, dado por fenómenos de conducción de especies en el medio poroso.

Las especies que ingresan al sistema en los electrodos por medio de las reacciones de descomposición y las especies en la solución del poro, son transportadas a lo largo del medio poroso bajo aplicación de un campo eléctrico. Este transporte, desorción, precipitación y reacciones de disolución son mecanismos fundamentales que afectan el proceso de remediación electrocinética (Acar & Alshawabkeh, 1993).

2.1.1. Electrólisis.

Una de las reacciones que ocurren al momento de generar el campo eléctrico corresponde a la electrolisis del agua. El agua se encuentra presente en los depósitos anódico y catódico además del suelo mismo, debido a que la humedad del medio permite el transporte de los iones contaminantes por efecto del campo aplicado.

En el ánodo ocurre la oxidación del agua generándose moléculas gaseosas de oxígeno e iones hidrógeno (H^+) según la reacción (2.1), lo que provoca una acidificación del compartimiento anódico. E_o corresponde al potencial de reducción estándar.



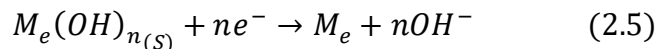
En el cátodo ocurre la reducción de las moléculas de agua, donde se generan moléculas de hidrógeno gaseoso e iones hidroxilo (OH^-) según la reacción (2.2). Esto provoca que el compartimiento catódico tenga un pH básico.



La generación de iones H^+ en el ánodo, produce un transporte de estos iones hacia el cátodo por electro migración y difusión generando un frente ácido. Lo mismo ocurre con los iones OH^- , que migran hacia el ánodo generando un frente básico. La diferencia entre el tamaño de las partículas hace que la velocidad de transporte de las moléculas no sea uniforme, por lo que se generan diferencias de pH a lo largo del suelo tratado (Reddy & Cameselle, 2009).

La importancia de la electrolisis radica en que las variaciones de pH pueden producir reacciones tales como la degradación, precipitación o transformación de los iones contaminantes, lo que interrumpe el transporte de estos y disminuye la eficiencia del proceso.

Es importante mencionar reacciones secundarias que pueden existir de acuerdo a las concentraciones de metales presentes, mostradas en las ecuaciones 2.3, 2.4 y 2.5.



Donde M_e hace referencia a los metales presentes. El tipo de reacción de electrolisis depende de la disponibilidad de las especies químicas y del potencial electroquímico de cada reacción (Acar & Alshawabkeh, 1993).

2.2. Transporte electroquímico.

Las especies presentes en el medio poroso, se transportan por fenómenos de electroósmosis, electro-migración, electroforesis y difusión. Existen varias variables que afectan el flujo de cada componente al flujo másico total, como por ejemplo, la mineralogía, composición y conductividad del fluido intersticial, la electroquímica de las especies presentes y la tortuosidad del medio poroso.

2.2.1. Electro-migración.

La electro-migración, o migración iónica, corresponde al movimiento de las partículas iónicas disueltas en el líquido presente en los poros hacia el electrodo de carga opuesta por efecto del campo eléctrico aplicado, tal como se muestra en la figura 2.2. Este fenómeno hace que los aniones se muevan hacia el ánodo y los cationes hacia el cátodo. El proceso de electro-migración es el principal proceso de transporte de los iones metálicos, por tanto los iones de cobre, níquel y zinc al presentarse como especies catiónicas se moverán hacia el cátodo. Se atribuye también el proceso de transporte de los iones H^+ y OH^- producto de la electrólisis.

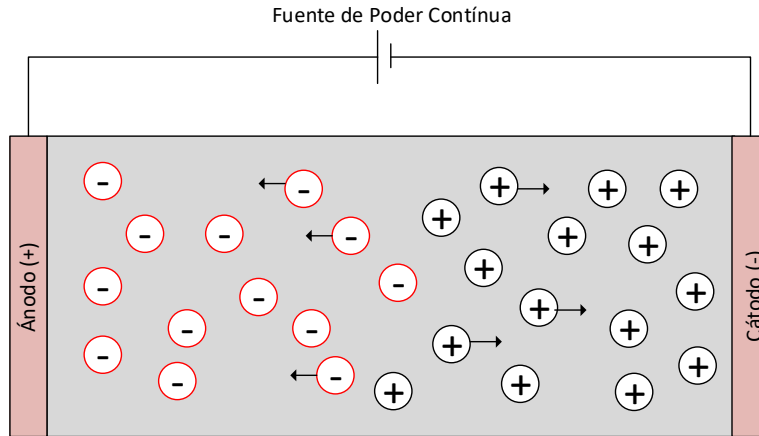


Figura 2.2. Representación esquemática de Electro migración de un suelo bajo la aplicación de un campo eléctrico.

La velocidad de electro-migración es proporcional a la carga del ion y al gradiente de campo eléctrico local, está dada por la ecuación (2.6).

$$v_{em} = \mu_i \cdot z_i \cdot n \cdot \tau \cdot F \cdot \vec{E} \quad (2.6)$$

Donde μ_i corresponde a la movilidad del ion [$m^2/V \cdot S$], z_i es el balance iónico, n la porosidad del medio, τ la tortuosidad del medio, F la constante de Faraday (96,487 [C/mol-electrón]) y $\vec{E}$ corresponde al campo eléctrico aplicado [V/m].

La movilidad iónica (μ_i) se define como la velocidad de las especies iónicas bajo un campo eléctrico unitario y se estima según la relación de Nernst-Einstein-Townsend, dada por la ecuación (2.7).

$$\mu_i = \frac{D_i |z_i| F}{RT} \quad (2.7)$$

Donde D_i corresponde al coeficiente de difusión molecular, R es la constante universal de los gases (8.314[J/mol K]) y T la temperatura absoluta.

La movilidad efectiva (μ_i^*) se define en la ecuación (2.8) y se considera el movimiento de un ion dado en la matriz porosa con una trayectoria tortuosa.

$$\mu_i^* = n \cdot \tau \cdot u_i \quad (2.8)$$

2.2.2. Electroósmosis.

La electroósmosis corresponde al movimiento del fluido en los poros que contiene especies disueltas tanto iónicas como no iónicas y es inducida por un gradiente eléctrico (Cameselle & Reddy, 2012). En general, la superficie de las partículas de suelo se encuentran cargadas eléctricamente (principalmente cargas negativas), mientras que en el líquido se encuentran los iones de carga opuesta, los cuales se concentran dentro de una capa de líquido que cubre la superficie de las partículas de suelo cargadas. Bajo la aplicación de un potencial eléctrico, el exceso local de iones disueltos en el líquido hace que este se mueva en un plano paralelo a la superficie de las partículas hacia el electrodo de carga opuesta. A medida que migran los iones, estos transfieren momentum a las moléculas de líquido que rodea las partículas de suelo a través de fuerzas viscosas, produciendo el flujo electro-osmótico.

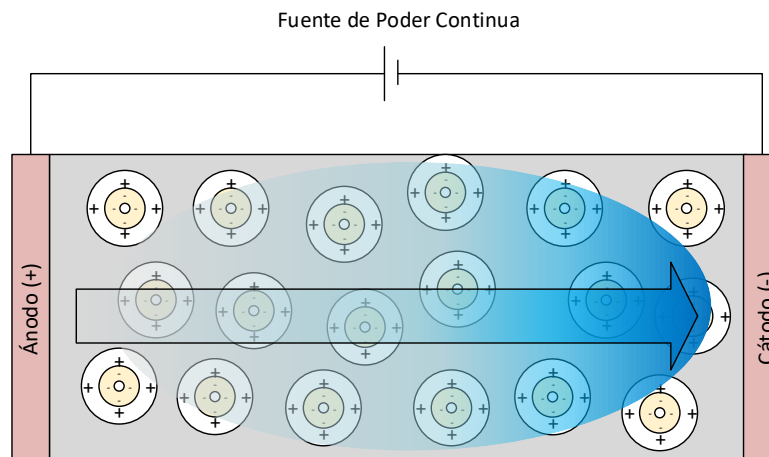


Figura 2.3. Representación esquemática del flujo electro osmótico generado bajo la aplicación de un campo eléctrico.

El movimiento de los cationes por efecto de electro-migración induce un flujo electro-osmótico hacia el cátodo. A su vez, el movimiento de los aniones arrastrará líquido hacia el ánodo. Si cationes y aniones están distribuidos de forma uniforme en el suelo, dos flujos de igual magnitud y de sentido contrario harán que el transporte de materia por electroósmosis sea igual a cero. Sin embargo, si cualquiera de las especies, anionicas o catiónicas, se encuentran en forma predominante en la zona de tratamiento, se producirán flujos de diferentes magnitudes, dando origen a un flujo electro-osmótico en la dirección en la que se desplacen los iones predominantes, esto se representa en la figura 2.3.

De acuerdo con la teoría de Helmholtz-Smoluchowski (ecuación 2.9), la velocidad de flujo electro-osmótico es directamente proporcional al gradiente de voltaje aplicado ($\vec{E}_z$), al potencial Zeta (ξ) y a la constante dieléctrica del fluido (D), e inversamente proporcional a la viscosidad del fluido (η) (Reddy & Cameselle, 2009).

$$v_{eo} = -\frac{D\xi}{\eta} \vec{E}_z \quad (2.9)$$

2.2.3. Electroforesis.

La electroforesis se refiere al movimiento de partículas sólidas suspendidas en el líquido bajo la influencia de un campo eléctrico. Las partículas sólidas adquieren una carga superficial dada por su propia ionización superficial intrínseca, o por absorción de poli electrolitos, surfactantes o iones en su superficie.

La electroforesis corresponde al transporte de partículas de tamaño coloidal, y contaminantes unidos debido al potencial eléctrico aplicado en el proceso de remediación, este transporte se muestra en la figura 2.4.

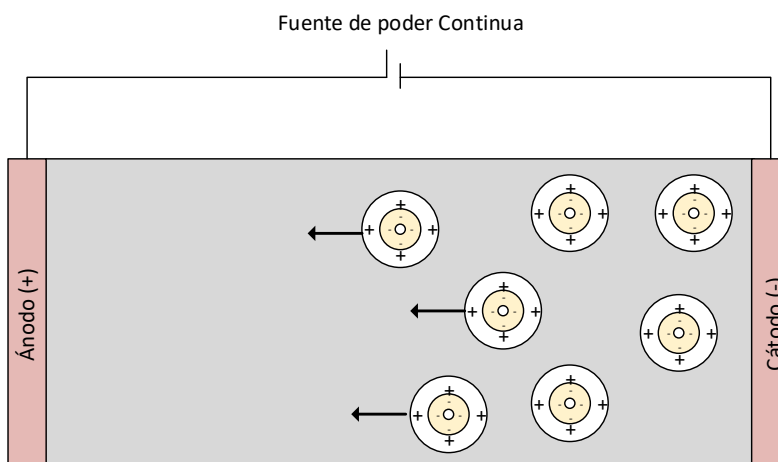


Figura 2.4. Representación esquemática de Electroforesis dado por aplicación de un campo eléctrico.

En comparación con la migración iónica y la electroósmosis, el transporte de masa por electroforesis es muy bajo en suelos de baja permeabilidad. Sin embargo, el transporte de masa por electroforesis puede llegar a ser significativo en sistemas de sólidos suspendido y puede ser un mecanismo dominante para biocoloides (bacterias) y micelas.

2.2.4. Difusión.

El transporte por difusión corresponde al movimiento de las moléculas desde zonas de alto potencial químico a zonas de bajo potencial químico (generalmente de altas concentraciones a bajas concentraciones), debido a gradientes de potencial químico.

En la remediación electrocinética la movilidad eléctrica de una especie eléctrica puede llegar a ser mucho mayor que la dada por el fenómeno de difusión, por lo que generalmente es despreciada frente a los otros mecanismos de transporte.

El análisis de la transferencia de masa por difusión debido a un gradiente de concentración ($\partial C/\partial x$) o a un gradiente en el campo eléctrico ($\partial \phi/\partial x$) en soluciones diluidas, para interacciones entre especies individuales es descrito por las ecuaciones de Nernst-Planck (ecuación 2.10) y Poisson (ecuación 2.11).

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \nabla(D_i^* \nabla C_i + u_i z_i F C_i \nabla \phi) \quad (2.10)$$

$$-\varepsilon_s \nabla^2 \phi = \rho = \sum z_i F C_i \quad (2.11)$$

Donde D_i^* , u_i y z_i corresponden al coeficiente de difusión, movilidad y el número de carga de la especie i , respectivamente. F es la constante de Faraday, ϕ el potencial electrostático, ε_s la permitividad del solvente y ρ la densidad de carga.

2.3. Factores que influyen en el proceso de EKR.

El proceso de remediación electrocinética aparenta ser sencillo, pero el transporte de materia debido a la aplicación de un campo eléctrico está sujeto a parámetros que pueden mejorar o perjudicar la eficiencia de electro remediación.

2.3.1. pH.

El cambio en el pH promueve reacciones de los metales con otros componentes que se encuentren en el suelo de forma natural, lo que regula la movilidad de contaminantes en el proceso de electro remediación.

Producto de la aplicación del campo eléctrico, la electrolisis del agua libera iones H^+ en el ánodo, los que migran hacia el cátodo, e iones OH^- en el cátodo que migran hacia el ánodo. Debido al menor tamaño de los cationes H^+ , estos poseen una mayor movilidad que los iones OH^- , permitiendo un mejor desplazamiento lo que crea un frente ácido en la zona de tratamiento.

Para el caso en que los contaminantes son metales, estos son solubilizados por el frente ácido y transportados hacia el cátodo. Si no se aplicase un control de pH, la acumulación de iones OH^- en la zona catódica debido a su baja movilidad generaría un frente alcalino con bruscos cambios de pH, lo que provocaría una acumulación no deseada de contaminantes debido a que los metales precipitan en forma de hidróxidos metálicos, lo que hace que el tratamiento sea poco efectivo.

Una buena remediación es producto de que el contaminante se mantenga en forma solubilizada, lo que depende de la elección del pH óptimo, lo cual depende del compuesto que se desea remover.

2.3.2. Contenido de Agua (humedad).

El movimiento por electroósmosis es función del contenido de agua, por lo que el grado de saturación del suelo es un parámetro que debe ser monitoreado. Se observa una distribución irregular de la humedad en el suelo durante la electro-remediación debido a que el electrolito se mueve hacia uno de los electrodos, lo que aumenta su humedad y la disminuye en el otro. Si no existe una distribución uniforme del líquido, existirá una acumulación de los contaminantes en ciertas zonas.

Por otra parte, la conductividad eléctrica del suelo depende del porcentaje de humedad. Aquellos suelos que son muy húmedos permiten un fácil flujo de iones, pero presentan desventajas como la percolación de contaminantes y zonas críticas tales como orillas de ríos o napas subterráneas están en riesgo de contaminación. Por el contrario, los suelos que son muy secos aumentan la resistencia al flujo de iones lo que hace que el proceso de remediación electrocinética sea inviable.

Por estas razones, el control de humedad también es un punto crítico para la determinación de la eficiencia de los sistemas y debe ser monitoreado de forma constante para evitar la disminución de la eficiencia del proceso.

2.3.3. Naturaleza Química del Suelo.

En la cinética de remoción, características como la capacidad de absorción, intercambio iónico y capacidad buffer del suelo influyen en la remoción de los contaminantes. Aquellos suelos de granulometría fina, de carácter arcilloso y baja permeabilidad han dado resultados éxitos en pruebas de remoción a escala de laboratorio, como también se ha determinado que la remediación electrocinética puede ser aplicada en suelos arenosos, siempre y cuando, exista debajo del suelo contaminado una barrera impermeable que evite el drenaje del electrolito a estratos del suelo más profundo.

La aplicación de un campo eléctrico en el suelo, puede causar cambios en la composición de este. Generalmente los terrenos tratados por electro-remediación pueden acidificarse y pueden perder sus sales inorgánicas como nitratos, fosfatos o sulfatos. Por esta razón es necesaria una posterior recuperación de algunas propiedades del suelo, lo que puede realizarse con aditivos o el uso de materia orgánica.

2.3.4. Naturaleza del contaminante.

El tipo de contaminante es un factor que influye en la eficiencia técnica. Pueden existir contaminantes que estén en forma de precipitados, solutos disueltos, adsorbidos en partículas del suelo o sorbidos en materia orgánica. Esto ha hecho que en la actualidad se estudien sistemas de remediación selectiva o secuencial para que los procesos aumenten su eficiencia.

2.3.5. Naturaleza y arreglo de los electrodos.

Se desea evitar la adición de contaminantes en el sistema, por lo que los electrodos que se utilizan son de materiales inertes, tales como titanio recubierto con algunos óxidos; o pueden utilizarse materiales que sean reactivos, como hierro o grafito. Se ha establecido que la estructura de los electrodos debe ser porosa para que exista un buen contacto con el electrolito. Además el tamaño y distancia entre los electrodos afecta la tasa de remoción de los contaminantes. La principal limitación al momento de elegirlos electrodos es el costo junto con las limitaciones en su fabricación.

2.4. Campo eléctrico aplicado.

Tanto la velocidad electro osmótica como la velocidad de electro migración dependen del campo eléctrico aplicado sobre el suelo, el cual se debe a la aplicación de un gradiente de voltaje dentro del suelo.

Convencionalmente se utiliza corriente continua para la remoción de contaminantes en terrenos contaminados (Rojo et al., 2006), pero nuevas investigaciones han mostrado que se pueden lograr mejoras utilizando una combinación de corriente continua y corriente alterna, lo que ha mostrado una mejora en la eficiencia y en el consumo energético (Rojo et al., 2014).

Una señal de corriente continua corresponde al flujo de cargas que ocurren en un mismo sentido de un circuito eléctrico, moviéndose desde el polo negativo al positivo de una fuente de fuerza electromotriz (FEM). Como característica principal se tiene que la polaridad de la FEM no cambia en el tiempo. Por otro lado, una señal de corriente alterna corresponde a un flujo de cargas generado por una FEM que cambia constantemente de polaridad, es decir, que el sentido del flujo de los electrones varía en el tiempo. La aplicación de un campo eléctrico generado por una diferencia de potencial alterno, implica que el movimiento de los iones será en un sentido y luego en el sentido contrario, lo que produce una remoción nula. Existe una alternativa, donde se combinan las señales con el fin de manipular el cambio en la polaridad de fuente FEM. Esta alternativa es actualmente fuente de nuevos estudios.

2.5. Carga Eléctrica.

La carga eléctrica se define como la cantidad de corriente que pasa por la sección transversal de un conductor eléctrico en un determinado tiempo y está dado en Coulomb [C]. Es posible calcularla según la ecuación 2.12.

$$Q = \int Idt \quad (2.12)$$

Dónde Q corresponde a la Carga eléctrica transportada en coulomb [C], I a la corriente eléctrica en Amper [A] y t al tiempo en segundos [s].

2.6. Consumo de Energía

Corresponde a la energía traspasada desde la fuente hacia el sistema para realizar el proceso de remediación. El consumo de energía (E) corresponde al producto entre la diferencia de potencial aplicada ($\vec{E}$) y la carga eléctrica traspasada al sistema (Q); este se obtiene por la ecuación 2.13. Además, se tiene el consumo energético específico (E_{esp}), el cual es referido a la masa de relave tratado (m) y se obtiene por medio de la ecuación 2.14.

$$E = \vec{E} \cdot Q \quad (2.13)$$

$$E_{esp} = E/m \quad (2.14)$$

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. Materiales y Reactivos.

3.1.1. Materia Prima.

Para evaluar la remediación electrocinética de cobre, níquel y zinc, se utiliza un relave extraído directamente de la línea de descarte del proceso de concentración de minerales por flotación de la Planta de procesamiento de minerales San José, la cual forma parte de la Sociedad Punta del Cobre (PUCOBRE). En la figura 3.1 se muestra la ubicación de la procedencia del relave. El muestreo se realiza en la línea de proceso antes de que el relave se disponga en el embalse correspondiente. Luego del muestreo, el relave es secado y molido en la planta de procesamiento. Finalmente, antes de ser utilizado se realiza un tamizado y se utiliza la fracción de partículas correspondiente a un tamaño entre 212 a 350 μm .



Figura 3.1. Localización de Relave minero. Fuente: www.pucobre.cl

3.1.2. Reactivos.

Para los análisis químicos y los procedimientos de montaje y desarme de las experiencias de remediación electrocinética se utilizan los siguientes reactivos.

- Ácido Sulfúrico 98%: Se utiliza principalmente para preparar el ácido para pre-tratamiento del relave a utilizar en las experiencias, su fin es aportar la acidez y humedad necesarias. Además se utiliza para el procedimiento de metales solubles.
- Ácido Nítrico 65%: Se utiliza en el procedimiento analítico de metales totales.
- Ácido clorhídrico 37% Se utiliza en el procedimiento de determinación de metales solubles.

3.1.3. Materiales de laboratorio.

Se presenta una lista de los materiales de laboratorio utilizados durante el trabajo experimental.

- Embudo de vidrio.
- Matraces de aforo de 100 y 1.000 [mL].
- Matraz Erlenmeyer de 250 [mL].
- Matraz Kitazato.
- Pipeta graduada de 10 [mL].
- Propipeta.
- Probetas graduadas de 50, 100 y 1000 [mL].
- Vasos de precipitado de 100 y 500 [mL].
- Papel filtro n° 131.
- Bandejas de vidrio y de plástico.

3.2. Planificación experimental

Con el fin de analizar los efectos de pH y voltaje en la remediación de níquel y zinc en un relave minero, se desarrolla un diseño de experimentos (cualitativo) de dos variables y dos niveles, considerando como variables la concentración molar de la solución de ácido sulfúrico usada en el pre-tratamiento del relave y como segunda variable el voltaje aplicado a la celda. Es importante mencionar que se realiza un experimento extra, utilizando el punto central de concentración molar y voltaje aplicado. Todos los experimentos fueron realizados para un periodo de tratamiento de 7 días. Cabe destacar que se elige ácido sulfúrico como solución ácida a utilizar en pre-tratamiento debido a los resultados óptimos obtenidos en experimentos anteriores. En la tabla 3.1 se resumen las condiciones de operación utilizadas para cada experimento.

Tabla 3.1 Condiciones de operación utilizadas en cada experimento.

Experimento	Tiempo de Remediación [día]	Concentración H_2SO_4 [M]	Voltaje Aplicado [V]
1	7	1	20
2	7	1	40
3	7	2	20
4	7	2	40
5	7	1.5	30

3.3. Equipo experimental.

3.3.1. Equipo Principal.

Se utiliza una celda de acrílico rectangular que permite la disposición del relave para su tratamiento en un ambiente controlado, la cual se encuentra abierta en el tope, sus medidas son 30 [cm] de largo, 10 [cm] de ancho y 10 [cm] de alto, la cual se divide en tres compartimientos conectados entre sí por una membrana compuesta de tres capas de papel filtro entre dos mallas de nylon. En el compartimiento central se ubica el relave y es de 20 [cm] de largo, mientras que los compartimientos exteriores, de 5[cm] de largo, contienen la solución catódica y anódica y en estos se insertan los electrodos.

Se utilizan como electrodos, un ánodo y cátodo de titanio, los que se instalan en los compartimientos de las soluciones anódicas y catódicas respectivamente. En la figura 3.2 se muestra la celda utilizada en el laboratorio.

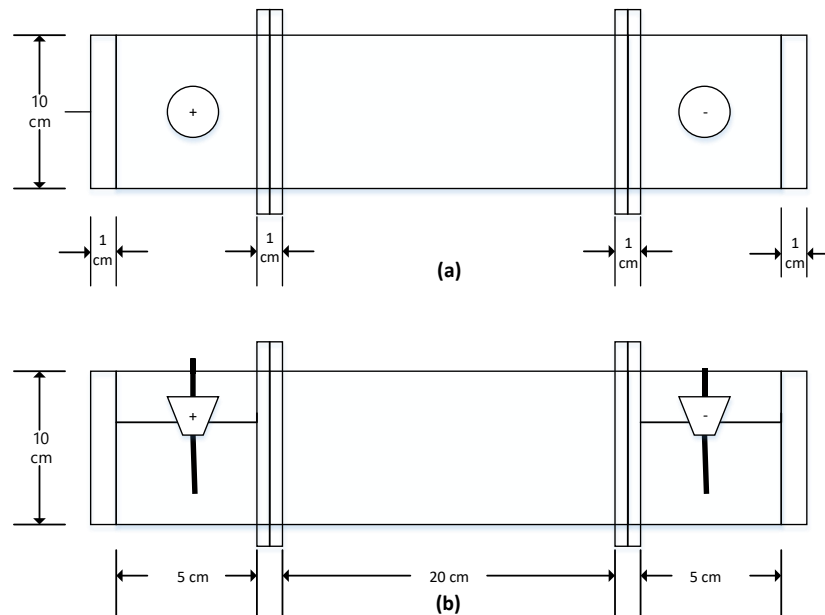


Figura 3.2. Esquema de la celda de remediación electrocinética utilizada en los experimentos ,(a) vista superior, (b) vista frontal.

Con el fin de alimentar una tensión continua al sistema, se utiliza una fuente de poder que permite alimentar una tensión ajustable entre 0 a 60 VDC. La fuente utilizada es de la marca Extech, modelo 382285, se presenta en la figura 3.3.



Figura 3.3. Fuente de Poder

Para almacenar los datos de corriente, se utiliza un adquisidor de datos Multitester mostrado en la figura 3.4, el cual es de la marca Aktakom, modelo AMM-1129, true RMS Industrial Digital Multitester. Este instrumento posee la capacidad de almacenar 9.999 datos y sin la necesidad de estar conectado de manera permanente a un computador y funciona independiente de la red eléctrica debido al uso de baterías.



Figura 3.4. Adquisidor de datos Multitester.

La instalación experimental consta de la celda de acrílico conectada a una fuente de poder de corriente continua y a un adquisidor de datos Multitester conectado en serie a la fuente de poder con el fin registrar los datos de corriente. En la figura 3.5 se muestra un esquema de la instalación experimental.

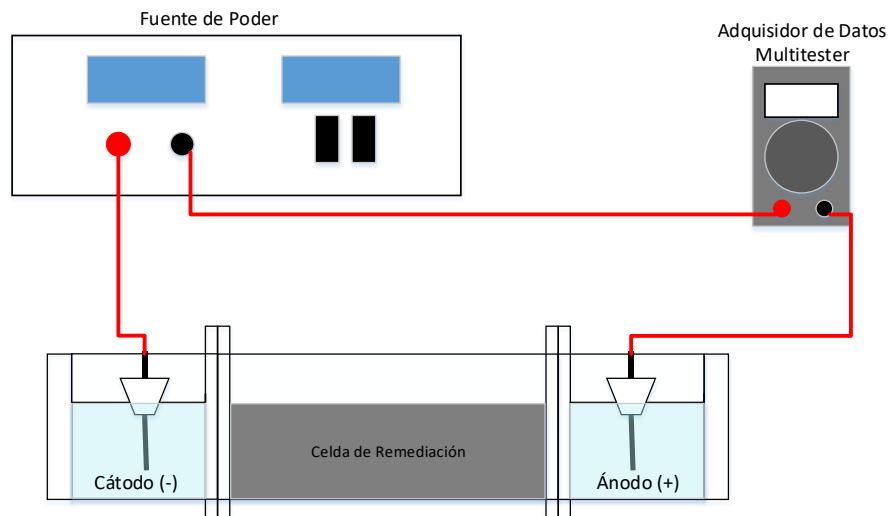


Figura 3.5. Esquema de Instalación Experimental.

3.3.2. Equipo Secundario.

- Tamices: Para determinar la distribución de tamaño de partícula del relave y separar la fracción que se analizará, se utilizan tamices de abertura de malla de 75, 150 y 212 [μm].
- Horno: Para los procedimientos de medición de pH, metales solubles y metales totales, se debe tratar con muestras secas, por lo que se debió utilizar un horno para obtener el relave seco posterior al tratamiento de remediación electrocinética.
- Autoclave. Para el análisis de metales se requiere una digestión ácida a 120 °C y 200 [kPa], por lo que se debió utilizar un autoclave, CertoClav modelo S2.
- Espectrofotómetro de Absorción Atómica (A.A.): Se utiliza para determinar la concentración de metales en las muestras finales e iniciales al tratamiento de remediación.
- Bomba de Vacío: se utiliza para realizar el procedimiento de análisis de metales solubles. El equipo manejado corresponde a Welch 2522C-02.
- Agitador Orbital: Se utiliza un agitador orbital FinePCR SH30 en el procedimiento de determinación de pH y metales anterior al análisis por A.A.
- pH-metro: Se utiliza un medidor de pH Orion 370 combinado con un electrodo de pH para la determinación del pH de las muestras iniciales y posteriores al tratamiento de remediación.
- Balanzas electrónicas: Se utilizan dos balanzas, una de precisión, con un rango máximo de 300 [g] y una precisión de 0.0001 [g] Radwag AS220/C/2, y una balanza hasta 2100 [g], con una precisión de 0.1 [g] Ellectronic Scale ES-2100. Estas se utilizan para los procedimientos de análisis de concentración de metales.

3.4. Procedimiento Experimental.

3.4.1. Montaje de Celda de Remediación Electrocínética.

Materiales.

- Celda de Acrílico.
- Relave.
- Ácido Sulfúrico 1M y 2M.
- Electrodo de Titanio.
- Bandeja Plástica.

Procedimiento

- En una bandeja plástica mezclar 1.600 [g] relave y 400 [g] de ácido sulfúrico para formar una pasta de 80% en peso de sólidos y un 20% de humedad.
- Tomar una muestra de 125 [g].
- Agregar en el compartimiento central de la celda de acrílico la pasta preparada de relave y ácido.
- Colocar en los compartimientos exteriores los electrodos de titanio.
- Agregar en los compartimientos exteriores aproximadamente 400 [mL] de agua destilada. Ajustar el pH a 2 agregando gotas de ácido sulfúrico 1 [M].
- Conectar la celda de remediación al circuito eléctrico.
- Registrar hora y fecha de inicio.

3.4.2. Conexión circuito eléctrico.

Componentes del circuito.

- Fuente de Poder VDC.
- Adquisidor de Datos Multitester.
- Celda de Remediación electrocínética.

La conexión del circuito eléctrico se realiza de la forma señalada en la figura 3.5.

Conexión del circuito y puesta en marcha de la celda de remediación.

- Conectar el terminal positivo de la Fuente de Poder con la entrada del adquisidor de datos Multitester.
- Conectar el terminal de salida del Multitester al ánodo de la celda de remediación.
- Conectar el cátodo de la celda de remediación a la terminal de entrada negativa de la Fuente de Poder.
- Programar la toma de datos del Adquisidor de datos Multitester.
- Encender la Fuente de Poder y ajustar la tensión a alimentar.

Observación: Durante el proceso de tratamiento se recomienda realizar las siguientes acciones para evitar una posible pérdida de información.

- Medir el pH de los compartimientos anódico y catódico, y de ser necesario ajustar el pH a 2-3 utilizando ácido sulfúrico 1 [M].
- Verificar la condición de Batería de Multitester.
- Traspasar una vez al día los datos desde el Multitester al computador.

3.4.3. Desarme de experiencias.

El proceso de desarme de las experiencias se detalla a continuación.

- Apagar la fuente de poder.
- Registrar la hora de finalización del tratamiento.
- Recuperar los datos obtenidos en el Adquisidor de datos Multitester.
- Desconectar todos los cables usados en el circuito.
- Separar el relave tratado en 6 partes del mismo tamaño.
- Secar el relave dividido e identificado en una estufa a 105 °C por 24 horas.
- Moler las muestras secas, pesar y almacenar para el posterior tratamiento de análisis de concentración de metales.

3.4.4. Análisis Químicos.

3.4.4.1. Medición de pH.

La medición de pH se realiza por medio de la norma US-EPA estándar SW-846 método 9045.

- Pesar 20 [g] de suelo seco y depositar en un vaso de precipitado de 100 [ml].
- Agregar 20 [mL] de agua destilada.
- Agitar durante 30 [min].
- Dejar reposar por 60[min].
- Por medio de un pHmetro medir el pH.

3.4.4.2. Determinación de la concentración de Metales Totales.

Se realiza según el estándar Danés 259:2003.

- Pesar 1 [g] de suelo seco y depositar en un frasco de vidrio para autoclave.
- Agregar 10 [mL] de agua destilada.
- Agregar a 10 [mL] de ácido nítrico concentrado (65%).
- Calentar en autoclave a 120 [°C] y 200 [kPa] por 1 [hora] y esperar a que enfríe.
- Una vez la muestra fría, filtrar al vacío y traspasar la solución a un matraz aforado de 100 [mL] y aforar el matraz con agua destilada.
- Tomar una muestra para llevar a Espectrofotometría de Absorción Atómica.

3.4.4.3. Determinación de la Concentración de Metales Solubles.

- Pesar 5[g] de muestra de relave seco y traspasar a un matraz Erlenmeyer de 250 [mL].
- Adicionar 50 [mL] de ácido sulfúrico 5 % v/v.
- Agitar durante 30 [min].
- Filtrar al vacío el contenido y transferir la solución a un matraz aforado de 100 [mL].
- Agregar 10 [mL] de ácido nítrico concentrado y aforar con agua destilada.
- Tomar una muestra para llevar a Espectrofotometría de Absorción Atómica.

4. ANALISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. División de la celda de remediación.

Con el objeto de evaluar la remoción y el desplazamiento de los metales analizados (cobre, níquel y zinc) junto con el comportamiento del pH en la celda, se debe determinar la concentración de cada uno de estos metales y pH en el compartimiento central de la celda. Para tal efecto este compartimiento se divide en 6 secciones de forma horizontal y se dividen en 3 zonas: ánodo, centro y cátodo según la posición relativa a los electrodos de trabajo de la celda con el fin de conocer el transporte transversal de los iones. En la figura 4.1 se ilustra la división de la celda de remoción.

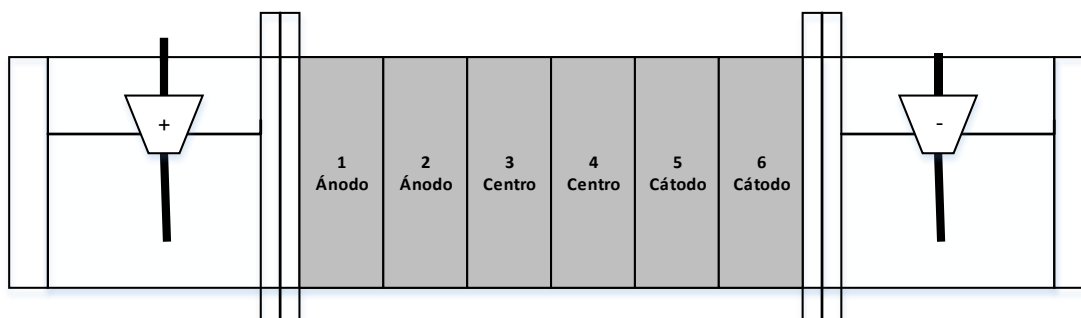


Figura 4.1. División de la celda de remediación.

Las secciones 1 y 2 representan la zona anódica, las secciones 3 y 4 representan la zona central y las secciones 5 y 6 representan la zona catódica. Los resultados son presentados para cada sección del relave con el fin de realizar un análisis más detallado de lo que acontece al interior de éste.

4.2. Perfiles de Corriente y Distribución de pH en relave.

4.2.1. Perfiles de Corrientes.

La tabla 4.1 presenta las condiciones de operación para cada experimento, junto con los resultados de corriente promedio, carga neta y energía consumida para cada experimento.

Tabla 4.1. Condiciones experimentales, corriente media carga neta y energía para cada experimento.

Exp.	Concentración H ₂ SO ₄ [M]	Voltaje Aplicado [V]	Corriente media [A]	Carga Neta [Coulomb]	Consumo Energético Total [kWh]	Consumo Energético Específico [kWh/kg relave]
1	1	20	45	27,275	0.15	0.10
2	1	40	86	51,681	0.57	0.38
3	2	20	158	95,197	0.53	0.35
4	2	40	340	205,526	2.28	1.52
5	1.5	30	107	62,847	0.52	0.35

Se observa en la tabla 4.1 que el máximo consumo de energía específico es en el experimento 4 el cual es notoriamente mayor que el resto de los experimentos. Esto podría indicar que la resistividad neta del sistema, con un campo eléctrico de 2 V cm⁻¹ y una concentración de ácido de 2 M, es menor para este experimento, lo cual podría generar una mayor electro-migración de las especies analizadas.

La figura 4.2 muestra la evolución de la intensidad de corriente en el tiempo durante los experimentos de remediación electrocinética.

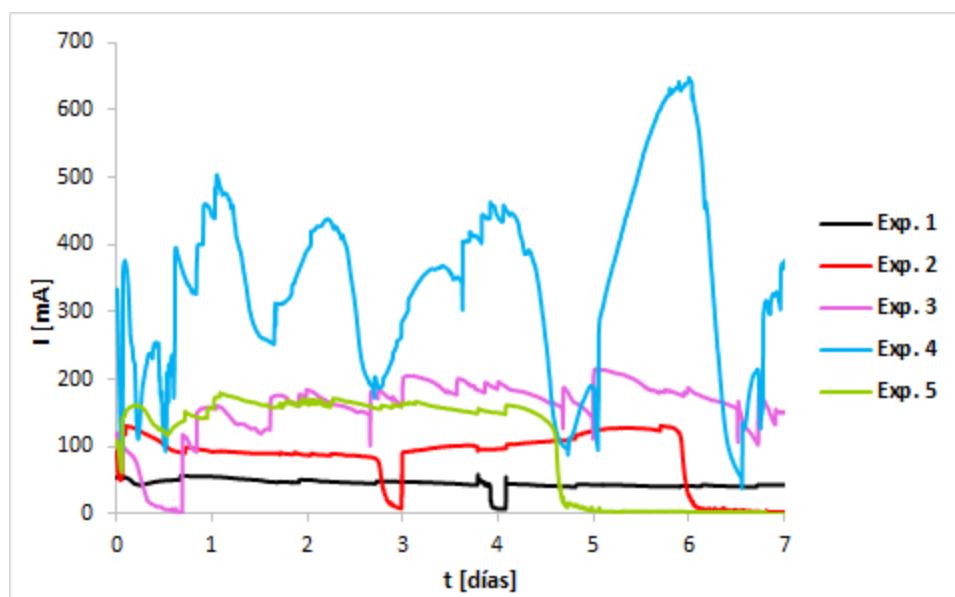


Figura 4.2. Perfil de corriente para cada uno de los experimentos.

Como se puede notar en la figura 4.2 en conjunto con la información de la tabla 4.1, existe una relación entre la intensidad de corriente media y la acidez inicial del relave. Para un campo eléctrico aplicado de 1 V cm^{-1} , la corriente media aumenta de 45 a 158 mA (experimentos 1 y 3), mientras que si se aplica un campo eléctrico de 2 V cm^{-1} , la intensidad de corriente media aumenta de 86 a 340 mA (experimentos 2 y 4). Esto se explica debido a que un aumento en la corriente inicial implica un aumento en la conductividad eléctrica de la muestra tratada. La adición de la solución ácida mejora la desorción de iones de la superficie sólida hacia el líquido, incrementando la intensidad de corriente debido a la alta concentración de iones de H^+ y SO_4^{2-} que aumentan la conductividad del líquido del poro. Esto aumenta el movimiento neto de iones metálicos principalmente por electro-migración. Sin embargo, se debe tener en cuenta que al aumentar la intensidad de corriente aumenta el consumo energético, lo cual se aprecia en la tabla 4.1, donde se observa que el experimento 4, de mayor corriente media, es aquel que mayor consumo energético tiene.

Por otro lado, existe una proporcionalidad entre el campo eléctrico aplicado y la intensidad de corriente media. Para un relave pre-tratado con una solución inicial de ácido sulfúrico 1M, la intensidad de corriente media aumenta de 45 a 87 mA (Exp.1 y 3); mientras que para un relave pre-tratado con una solución inicial de 2M, la intensidad de corriente media aumenta de 158 a 340 mA (experimentos 2 y 4) al aumentar la concentración de ácido sulfúrico de 1 a 2 M.

En relación con el comportamiento de la intensidad de corriente en el tiempo, para los ensayos experimentales 1 y 3 en general representan un valor de corriente constante. En los experimentos 2 y 5 se observa una corriente constante, pero en ambos sistemas existe una polarización dada por la disminución abrupta de la corriente y la mantención en el tiempo de un valor cercano a cero. Para el experimento 2, el tiempo cuando se polariza es de 5.9 [días] y para el experimento 5 es de 4.6 [días].

El comportamiento del experimento 4 es completamente diferente de los otros experimentos, se observa una polarización parcial de la celda debido principalmente a la basicidad producida por el frente básico que se desplaza hacia el cátodo, se observa un aumento de corriente que se relaciona al cambio de condiciones experimentales (mantenimiento del pH ácido del cátodo para evitar la precipitación de hierro), disminuyendo la resistencia en el catolito y aumentando la corriente.

4.3. Distribución de pH.

El pH es uno de los parámetros más importantes en EKR, puesto que evalúa el grado de adsorción/desorción de iones en la superficie sólida. La variación del pH puede afectar la solubilidad, movilidad, disponibilidad y las formas iónicas de los metales pesados presentes en el suelo. En general, a bajos valores de pH se puede obtener una mayor solubilidad de iones metálicos lo que a su vez aumenta su movilidad bajo el efecto del campo eléctrico continuo.

La figura 4.3 muestra el perfil de pH de los relaves mineros antes y después de la aplicación de un campo eléctrico para cada experimento y en cada sección de la celda (ver Anexo 2). Existe una variación de pH del suelo durante electro remediación para todos los experimentos antes y después de la aplicación del campo eléctrico continuo. Además se observa una acidificación que se inicia en el ánodo y genera el frente ácido en todos los experimentos, debido a que el pH es mayor a medida que la distancia hacia el ánodo aumenta.

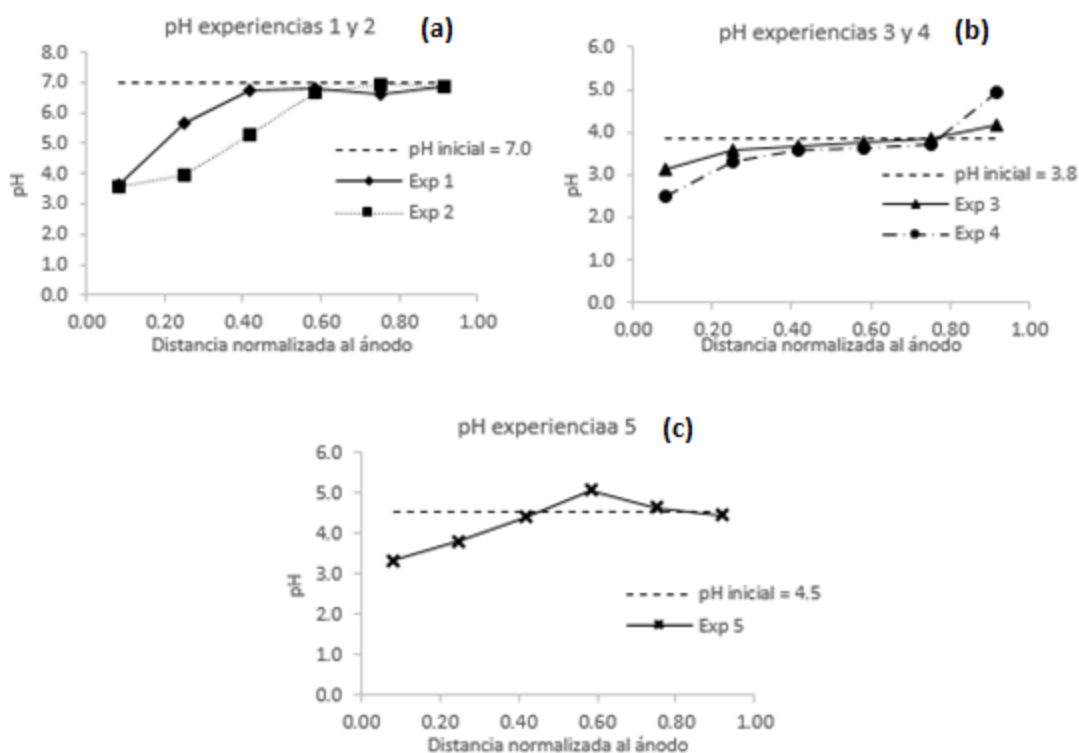


Figura 4.3 pH del relave antes y después del tratamiento con EKR, (a) para las experiencias 1 y 2, (b) las experiencias 3 y 4 y (c) experiencia 5.

Es posible notar una acentuación del frente ácido por efecto del campo eléctrico aplicado. Esto se puede observar debido a que para una acidez inicial de 1 M, la penetración del frente ácido para un campo aplicado mayor es más profunda. En el caso de los tratamientos con una acidez inicial de 2 M, el pH de la sección anódica es menor para un campo eléctrico aplicado mayor. Sin embargo, para el experimento 5 se observa una disminución del pH luego de la sección 4, lo que puede explicarse debido a la polarización de la celda antes de que terminase el tiempo de procesamiento generándose un frente ácido inverso producto de los iones H^+ disponibles en el catolito, los cuales migran hacia el compartimiento central de la celda producto de la paralización parcial de la celda en consecuencia de la polarización.

4.4. Remoción de Metales.

4.4.1. Concentración normalizada de metales.

Para efectos de la comparación entre las experiencias se utiliza la concentración normalizada de metales, la cual es calculada como se presenta en la ecuación 4.1.

$$k_{m,i} = \frac{C_{m,i}}{C_{m,i, inicial}} \quad (4.1)$$

Dónde $k_{m,i}$, corresponde a la concentración normalizada del metal m (la cual puede ser soluble o total) en la zona i ; i representa la división de la celda electroquímica desde el ánodo hacia el cátodo, las secciones 1 y 2 representan la zona anódica, las secciones 3 y 4 la zona central y las secciones 5 y 6 la zona catódica, $C_{m,i}$ es la concentración final del metal m en la zona i ; y $C_{m,i, inicial}$ corresponde a la concentración inicial del metal m en el relave utilizado en cada experimento. Las concentraciones obtenidas en los experimentos, junto con las concentraciones normalizadas se encuentran en el Anexo 1.

Para valores de una concentración de metales normalizada (tanto solubles como insolubles) mayores a la unidad en esa sección ocurre acumulación del metal analizado con respecto a la concentración inicial, mientras que para valores menores a 1, el metal fue removido de la sección.

4.4.1.1. Níquel Total.

En la figura 4.4 se presenta la distribución de Níquel total bajo la aplicación de un campo eléctrico continuo para cada uno de los experimentos de EKR realizados con respecto a la distancia hacia el ánodo.

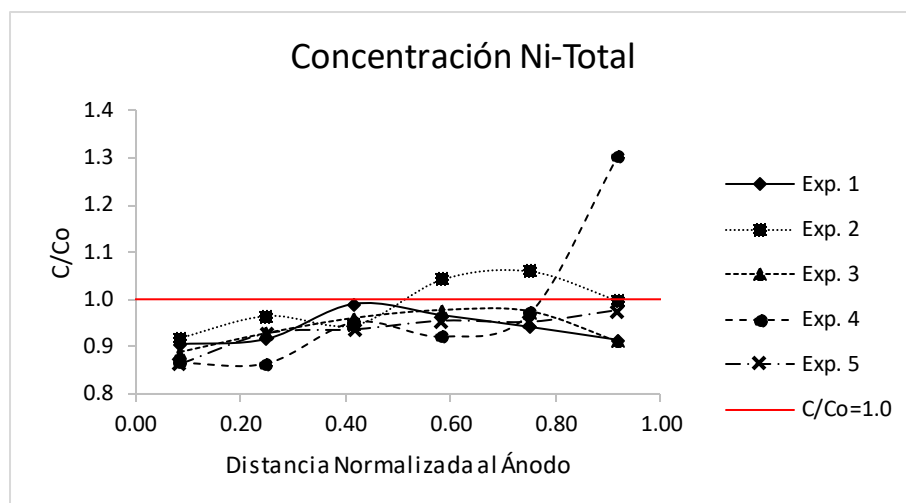


Figura 4.4. Concentración normalizada de Níquel total para cada experiencia.

Como se puede notar en la figura 4.4, para el experimento 4 se presenta un mayor movimiento de níquel hacia la sección 6 mientras que para el experimento 2 un mayor movimiento hacia la sección 5, en comparación con los experimentos 1, 3 y 5 donde no se observa un movimiento apreciable de níquel hacia el cátodo.

En la tabla 4.2 se presenta la concentración normalizada de níquel total para los experimentos realizados. Si bien en los experimentos 2 y 4 se les aplica la misma magnitud de campo eléctrico, se nota una remoción en la zona anódica para el experimento 4.

Tabla 4.2. Concentración de níquel total y concentración normalizada de níquel total.

Sección	C. Inicial	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5
1	C[mg/kg]	30.8	28.3	26.1	25.9	26.5
2		31.2	29.7	27.3	25.9	28.5
3		33.7	29.1	28.2	28.5	28.7
4		32.9	32.1	28.7	27.5	29.3
5		32.0	32.6	28.6	29.0	29.2
6		31.1	30.7	26.8	39.0	29.9
Sección		Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5
1	C/Co	0.90	0.92	0.89	0.87	0.86
2		0.92	0.97	0.93	0.86	0.93
3		0.99	0.95	0.96	0.95	0.94
4		0.97	1.04	0.98	0.92	0.95
5		0.94	1.06	0.97	0.97	0.95
6		0.91	1.00	0.91	1.30	0.98

4.4.1.2. Níquel Soluble.

Si bien los resultados no muestran inicialmente níquel soluble, para el experimento 4 debido a un mayor campo eléctrico aplicado y mayor acidez inicial en la solución de pre-tratamiento, se obtiene una leve concentración de níquel soluble en la sección 6 de 5.54 mg kg⁻¹ (ver tabla 6.2, anexo 1). La figura 4.5 muestra el diagrama de Pourbaix para un sistema níquel-azufre-agua a 25°C y concentraciones estándar.

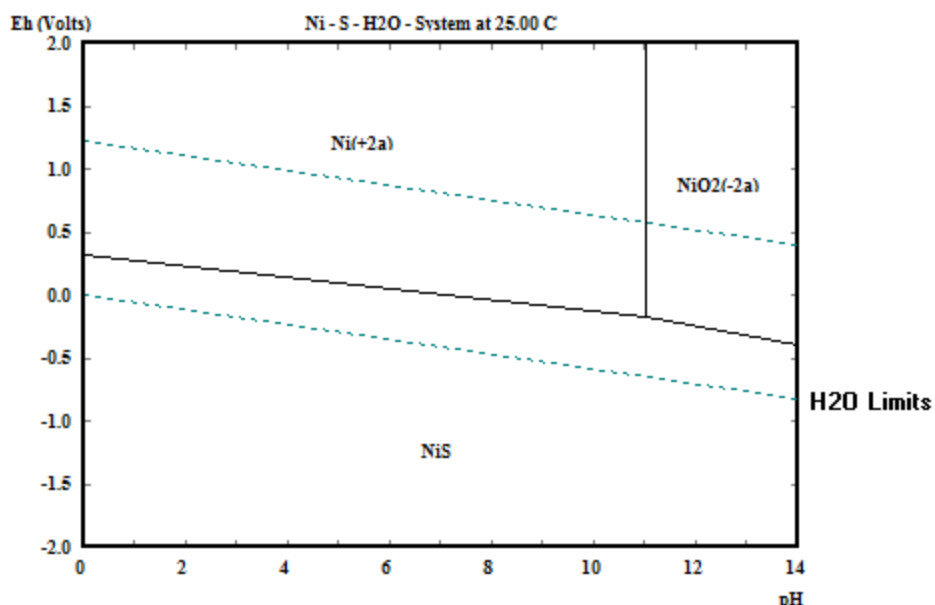


Figura 4.5. Diagrama de Pourbaix para un sistema Ni-S-H₂O a 25°C y concentraciones estándar.

Se observa que para las condiciones utilizadas de concentración de ácido sulfúrico o voltaje DC aplicado, en todas las experiencias el níquel debiese encontrarse completamente en su forma soluble, sin embargo los resultados muestran lo contrario. Esto principalmente puede corresponder a un sistema que se encuentre controlado por una reacción química de cinética muy lenta, que existe un problema de liberación de los iones hacia el líquido del poro, o a que el relave presenta mayoritariamente sulfuros de níquel, los cuales tienen una solubilidad muy baja. A pesar de ello, debido a que la condición utilizada en el experimento 4 es más oxidante, se obtiene una concentración de níquel soluble mínima.

4.4.1.3. Zinc Total.

En la figura 4.6 se presenta la distribución de Zinc total bajo la aplicación de un campo eléctrico continuo para cada uno de los experimentos de EKR realizados con respecto a la distancia hacia el ánodo.

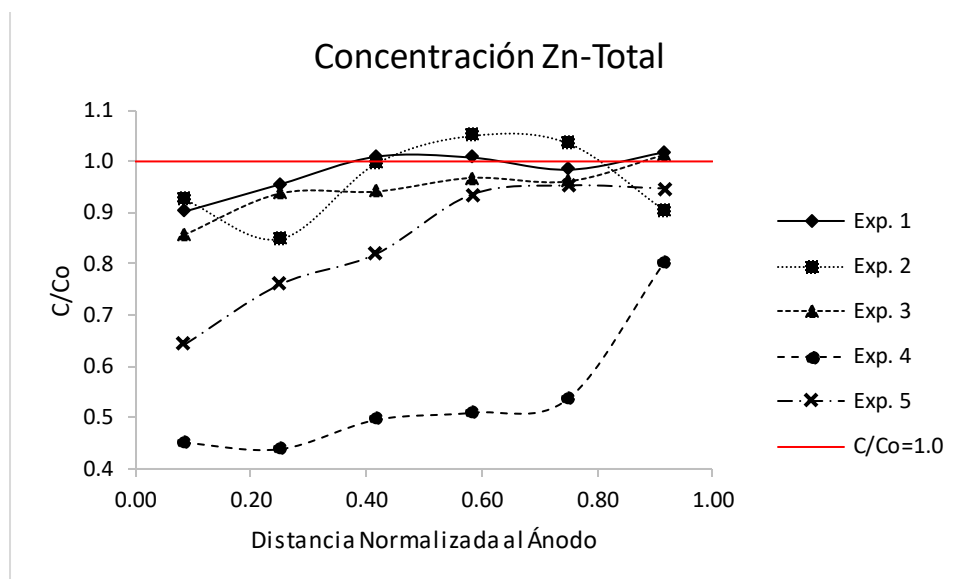


Figura 4.6. Concentración normalizada de Zinc Total para cada experiencia.

En la tabla 4.3 se presenta la concentración normalizada de Zinc total para todos los experimentos y secciones de la celda de remediación.

Tabla 4.3. Concentración de zinc total y concentración normalizada de zinc total.

		Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5
Sección	C. Inicial	91.5	83.3	74.9	142.7	93.8
1	C[mg/kg]	82.5	77.1	64.3	64.3	60.3
2		87.4	70.6	70.3	62.6	71.3
3		92.3	82.9	70.5	70.7	76.8
4		92.2	87.5	72.5	72.7	87.7
5		90.0	86.3	72.0	76.6	89.3
6		93.1	75.3	75.8	114.5	88.7
Sección		Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5
1	C/Co	0.90	0.93	0.86	0.45	0.64
2		0.96	0.85	0.94	0.44	0.76
3		1.01	1.00	0.94	0.50	0.82
4		1.01	1.05	0.97	0.51	0.93
5		0.98	1.04	0.96	0.54	0.95
6		1.02	0.90	1.01	0.80	0.95

Como muestra la figura 4.6 en conjunto con la tabla 4.3., para los experimentos 1, 2 y 3 se observa que no existe concentración ni remoción de Zinc apreciable en ninguna de las secciones de la celda de remediación.

Por otro lado, para el experimento 4 se observa una remoción de zinc más significativa en la zona anódica y central de la celda de remediación. En este experimento, se observa una gran disminución de la concentración posterior al tratamiento para todas las secciones de relave. Esto se condice con los resultados para el comportamiento de Zinc soluble mostrado en la figura 4.7 que muestra un aumento de la concentración de zinc soluble en la zona catódica para el experimento 4, junto con los balances de materia para esta misma experiencia (ver tabla 6.11, Anexo 3) que muestran una conservación de zinc de un 55%, lo que indica claramente que el zinc migra hacia el catolito.

4.4.1.4. Zinc Soluble.

En la figura 4.7 se presenta la distribución de Zinc soluble bajo la aplicación de un campo eléctrico continuo para cada uno de los experimentos de EKR realizados con respecto a la distancia hacia el ánodo.

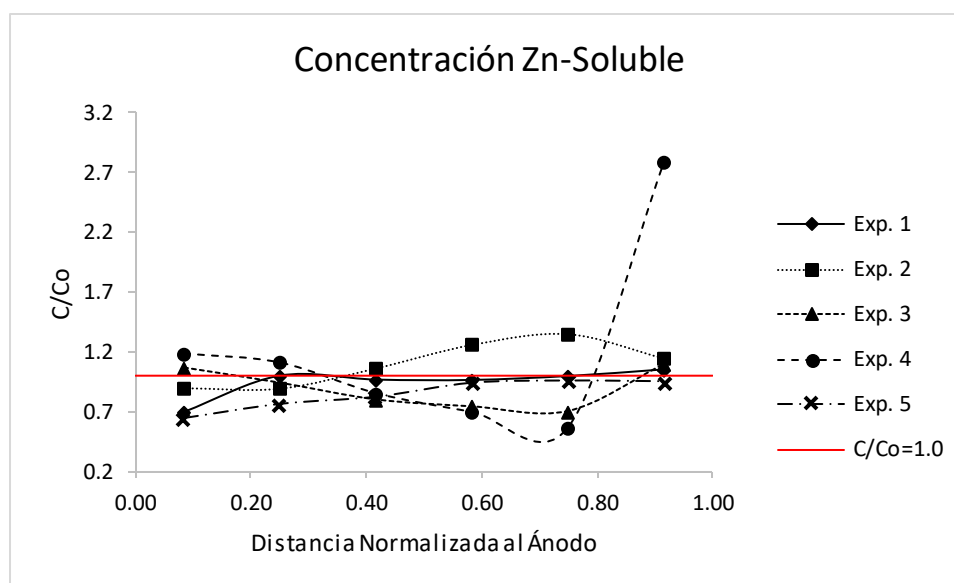


Figura 4.7. Concentración normalizada de Zinc Soluble para cada experiencia.

En la figura 4.7 se aprecia un aumento en solubilidad de Zinc para el experimento 4 respecto de los demás experimentos, observándose un incremento en la concentración de zinc en la zona del cátodo, lo que junto con el perfil de níquel total de la figura 4.6, indica que este metal se concentra en el cátodo y que ha migrado hacia el catolito.

Se observa que para la el experimento 2, existe una concentración de zinc soluble en la sección 5 de la celda de EKR, lo que se condice con los resultados presentados en la figura 4.6, donde también para esta experiencia se aprecia una leve concentración de zinc en la zona catódica. Sin embargo las condiciones experimentales de esta experiencia, 40 V y 1 M, no presenta tan buenos resultados como la experiencia 4.

En la tabla 4.4 se presentan las concentraciones normalizadas de zinc soluble para los experimentos realizados y las secciones de la celda de remediación.

Tabla 4.4. Concentración de zinc soluble y concentración normalizada de zinc soluble.

Sección	C. Inicial	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5
1	C[mg/kg]	14.9	10.9	17.0	17.5	12.1
2		21.4	10.9	15.0	16.3	14.2
3		20.7	13.0	12.8	12.6	15.4
4		20.6	15.3	11.8	10.3	17.5
5		21.3	16.4	11.2	8.4	17.9
6		22.5	14.0	17.5	41.0	17.8
Sección		Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5
1	C/Co	0.70	0.90	1.07	1.19	0.64
2		1.00	0.90	0.94	1.11	0.76
3		0.97	1.07	0.80	0.86	0.82
4		0.96	1.26	0.74	0.70	0.93
5		1.00	1.35	0.70	0.57	0.95
6		1.05	1.15	1.10	2.79	0.95

Los resultados obtenidos muestran que en condiciones de alta acidez inicial y mayor campo eléctrico aplicado se puede recuperar zinc de manera soluble de un relave minero, haciendo la remediación electrocinética una alternativa para disminuir la concentración de este metal o un paso previo para la obtención de Zinc de relaves mineros con un fin económico.

4.4.1.5. Cobre Total.

En la figura 4.8 se presenta la distribución de Cobre total bajo la aplicación de un campo eléctrico continuo para cada uno de los experimentos de EKR realizados con respecto a la distancia hacia el ánodo.

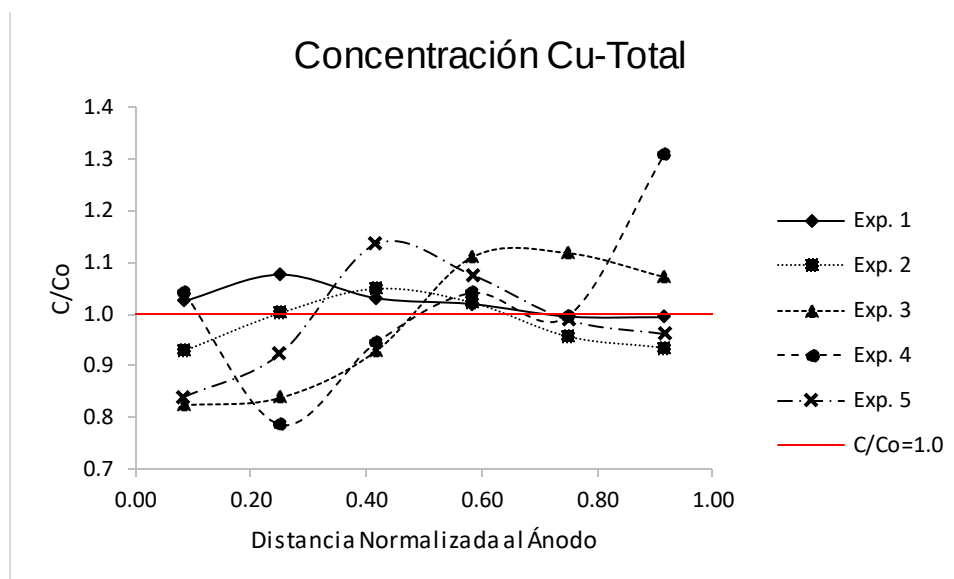


Figura 4.8. Concentración normalizada de cobre total para cada experiencia.

En la tabla 4.5 se presentan las concentraciones de cobre total normalizadas para cada experiencia y sección de la celda de remediación.

Tabla 4.5. Concentración de cobre total y concentración normalizada de cobre total.

		Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5
Sección	C. Inicial	477.8	500.3	472.9	469.4	492.5
1	C[mg/kg]	489.6	464.2	389.5	488.9	412.3
2		514.2	500.4	396.3	369.0	453.6
3		492.5	524.0	439.3	443.2	559.0
4		487.0	510.8	525.6	488.3	529.5
5		475.5	478.0	529.4	467.3	486.2
6		474.9	467.3	507.5	613.5	472.7
Sección		Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5
1	C/Co	1.02	0.93	0.82	1.04	0.84
2		1.08	1.00	0.84	0.79	0.92
3		1.03	1.05	0.93	0.94	1.14
4		1.02	1.02	1.11	1.04	1.08
5		1.00	0.96	1.12	1.00	0.99
6		0.99	0.93	1.07	1.31	0.96

Se observa que se induce un movimiento de cobre en general en todos los experimentos. Comparando los experimentos 1 y 2 es posible notar que existe un movimiento mayor hacia el cátodo a medida que aumenta el campo eléctrico aplicado de 1 V cm^{-1} a 2 V cm^{-1} desde la sección anódica para el experimento 1 hacia la sección central en el experimento 2.

En el caso de los experimentos 3 y 4, con mayor acidez inicial que los experimentos 1 y 2, se observa la misma tendencia, pero también se observa que la migración hacia el cátodo es mayor, debido a que la máxima concentración de cobre se presenta en la zona catódica. Por otro lado, se observa que para los experimentos 3 y 4, existe una notoria remoción de cobre en la zona anódica, comparada con las demás experiencias.

Finalmente, comparando de manera general los 5 experimentos, se observa que la acidez inicial del relave presenta mejores resultados en comparación con un aumento del voltaje aplicado en el tratamiento de EKR.

4.4.1.6. Cobre Soluble.

En la figura 4.9 se presenta la distribución de Cobre soluble bajo la aplicación de un campo eléctrico continuo para cada uno de los experimentos de EKR realizados con respecto a la distancia hacia el ánodo.

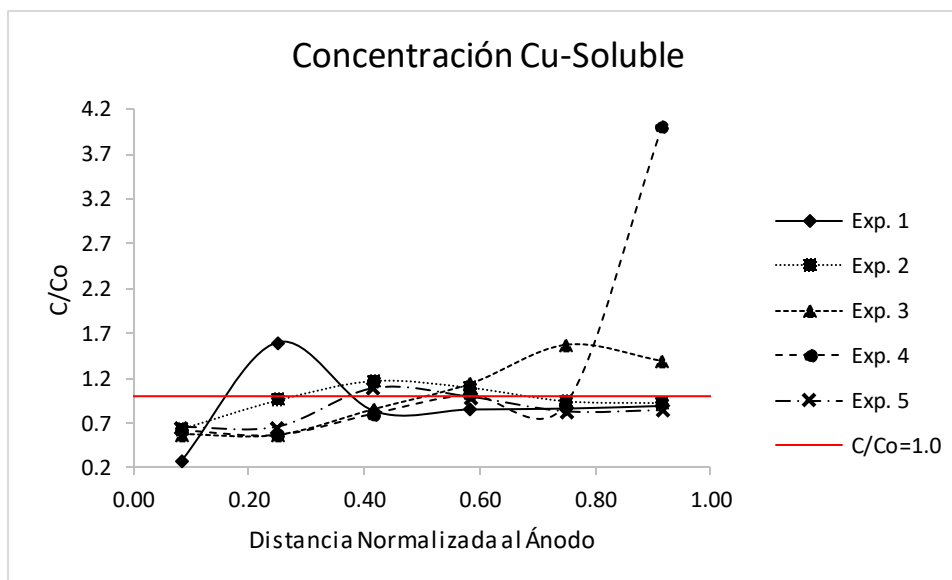


Figura 4.9. Concentración normalizada de Cobre Soluble para cada experiencia.

En la tabla 4.6 se presentan los resultados de concentración de cobre soluble para los experimentos realizados y las secciones de la celda de remediación.

Tabla 4.6. Concentración de cobre soluble y concentración normalizada de cobre soluble.

		Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5
Sección	C. Inicial	72.2	162.1	48.3	38.9	157.5
1	C[mg/kg]	20.3	103.7	27.5	23.8	102.2
2		115.6	155.8	27.1	21.8	103.0
3		60.3	191.0	41.2	31.1	170.4
4		61.5	178.8	55.0	39.2	155.1
5		62.2	154.2	76.3	35.3	129.6
6		64.3	150.8	67.5	156.0	131.6
Sección		Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5
1	C/Co	0.28	0.64	0.57	0.61	0.65
2		1.60	0.96	0.56	0.56	0.65
3		0.84	1.18	0.85	0.80	1.08
4		0.85	1.10	1.14	1.01	0.98
5		0.86	0.95	1.58	0.91	0.82
6		0.89	0.93	1.40	4.01	0.84

Es posible observar en la figura 4.9 que, al igual que para cobre total, las experiencias 3 y 4 presentan mejores resultados de remoción de cobre en la zona anódica y una mayor concentración en la zona catódica, siendo esto más notorio en el experimento 44.

Para todas las experiencias se observa una remoción de cobre soluble en la sección 1, y en general, una concentración de los iones de cobre por sobre la zona central, salvo para la experiencia 1, donde las condiciones de acidez y voltaje aplicados indican que el tiempo de remediación para esta experiencia no es suficiente para que exista movilidad de iones de cobre hacia el cátodo bajo estas condiciones.

4.4.2. Eficiencia de remoción de metales pesados.

Uno de los indicadores para evaluar la efectividad de EKR es la eficiencia de movimiento neta. Se calcula con base en la masa total antes y después de la remediación en cada una de las zonas de partición para cada experiencia. Se calcula como se presenta en la ecuación 4.2.

$$\eta_{m,i} = \frac{m_{m,i,initial} - m_{m,i,final}}{m_{m,i,initial}} \cdot 100 \quad (4.2)$$

Dónde $\eta_{m,i}$ corresponde al movimiento neto efectivo porcentual en la zona i para el metal m , $m_{m,i,final}$ es la masa del metal m posterior al tratamiento en la zona i ; y $m_{m,i,initial}$ corresponde a la masa inicial del metal m en la zona i , ambas expresadas en mg.

En la tabla 4.2 se presentan las eficiencias de remoción para cada metal en cada experiencia y para cada una de las secciones de la celda de EKR. Los balances de materia para cada experimento y metal se presentan en el Anexo 3.

Una eficiencia de remoción negativa indica que existe una concentración del metal en la zona de la celda de remediación, mientras que una eficiencia de remoción positiva indica una disminución de la masa de metal con respecto a la masa inicial.

Tabla 4.7. Eficiencias de Remoción (η) para Níquel, Zinc y Cobre en las experiencias de EKR.

η Níquel					
Zona	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4	Exp 5
1	10%	8%	11%	13%	14%
2	8%	3%	7%	14%	7%
3	1%	5%	4%	5%	6%
4	3%	-4%	2%	8%	5%
5	6%	-6%	3%	3%	5%
6	9%	0%	9%	-30%	2%
η Global	6%	1%	7%	1%	7%
η Zinc					
Zona	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4	Exp 5
1	10%	7%	14%	55%	36%
2	4%	15%	6%	56%	24%
3	-1%	0%	6%	50%	18%
4	-1%	-5%	3%	49%	7%
5	2%	-4%	4%	46%	5%
6	-2%	10%	-1%	20%	5%
η Global	2%	4%	5%	45%	16%
η Cobre					
Zona	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4	Exp 5
1	-2%	7%	18%	-4%	16%
2	-8%	0%	16%	21%	8%
3	-3%	-5%	7%	6%	-14%
4	-2%	-2%	-11%	-4%	-8%
5	0%	4%	-12%	0%	1%
6	1%	7%	-7%	-31%	4%
η Global	2%	2%	2%	3%	2%

Es posible observar que las mayores eficiencias de remoción se observan en las secciones anódicas para el experimento 4, donde las máximas corresponden a un 13%, 56% y 21% para níquel zinc y cobre, respectivamente. Además, se puede notar que es posible concentrar estos metales principalmente en la zona del cátodo y que también la mayor concentración de estos se da en la experiencia 4, con una eficiencia de un 30 y un 31 % para níquel y cobre respectivamente. En el caso del Zinc, la remoción por medio de la solubilización de este contaminante no permite la concentración de este metal en una sección de la celda, si no que este migra hacia el compartimento que contiene al catolito haciendo más fácil su posterior recuperación.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se realizaron experimentos de remediación electrocinética para evaluar el efecto de los parámetros de acidez y voltaje aplicado en la migración de níquel, zinc y cobre. De los resultados obtenidos, se concluye que:

En relación al consumo energético, la condición de mayor campo eléctrico y concentración de ácido inicial, presenta un mayor índice de energía transferida al relave, por lo que los fenómenos electrocinéticos, específicamente la electromigración de los tres metales analizados, se ve acentuada en relación a los demás experimentos.

En cuanto la distribución de pH, es posible notar una acentuación del frente ácido por efecto del campo eléctrico aplicado. Esto se puede observar debido a que para una acidez inicial de 1 M, la penetración del frente ácido para un campo aplicado mayor es más profunda. En el caso de los tratamientos con una acidez inicial de 2 M, el pH de la sección anódica es menor para un campo eléctrico aplicado mayor.

En relación a la remoción de metales las condiciones de operación que muestran un mayor movimiento son un campo aplicado de 2 V cm^{-1} y una concentración de ácido sulfúrico de 2M.

Para el caso de níquel se observa un mayor movimiento de este metal para el experimento de mayor campo eléctrico aplicado y mayor acidez inicial puesto que presenta una leve solubilización, mientras que para los demás experimentos no se aprecian diferencias significativas.

En relación al zinc, es posible su recuperación por medio de remediación electrocinética. Se observa que el Zinc solubilizado, por medio de la aplicación de ácido sulfúrico, migra hacia la solución electrolítica del compartimiento catódico o catolito, logrando una eficiencia de remoción sobre 50% para las zonas anódicas y sobre el 20% en las zonas catódicas. Esto indica que es posible utilizar la remediación electrocinética como una alternativa para disminuir la concentración de este metal o un paso previo para la obtención de Zinc de relaves mineros con un fin económico.

En cuanto a cobre, se logran concentraciones sobre el 30%, pero no fue posible su eliminación desde la matriz sólida. Por lo que la revalorización involucra la reutilización de relave sólido en un posterior tratamiento mineralúrgico de obtención de cobre.

Cabe destacar que la remediación electrocinética se convierte en una potencial estrategia de gestión de los relaves, en aras de revalorizarlo como una materia prima y no como un residuo.

Para futuras investigaciones, se recomienda la realización de un diseño experimental que determine las mejores condiciones de operación en la obtención de Zinc desde relaves mineros; la medición de la concentración de los metales tanto en catolito como anolito para medir la migración hacia estos compartimientos de la celda de remediación electrocinética; analizar la eficiencia de remoción de Zinc aplicando un campo eléctrico combinado (AC-DC). Finalmente, se recomienda analizar la solubilización de níquel empleando diferentes soluciones ácidas en el pre-tratamiento del relave minero.

Referencias

- Acar, Y., & Alshawabkeh, A. (1993). Principles of electrokinetic remediation. *Environmental Science & Technology*, 27(13), 2638-2647. doi:10.1021
- Acar, Y., Gale, R., Alshawabkeh, A., Marks, R., Puppala, S., Bricka, M., & Parker, R. (1995). Electrokinetic remediation: Basics and technology status. *Journal of Hazardous Materials*, 40, 117-137.
- Alloway, B. J. (2012). *Heavy metals in soil*. (Tercera ed.). Springer.
- Brandl, H., & Xenidis, A. (2005). *Heavy Metals in the Environment. Ch. 3. Remediation Techniques*. Elsevier Ltd.
- Cameselle, C., & Reddy, K. (2012). Development and enhancement of electro-osmotic flow for the removal of contaminants from soils. *Electrochimica Acta*, 86, 10-22.
- COCHILCO. (2015). *World Metal Statistics, Producción Mundial*. Obtenido de COCHILCO: <http://www.cochilco.cl/estadisticas/produccion.asp>
- CODELCO. (2016). *Proceso Productivo del cobre*. Obtenido de www.codelcoeduca.cl: https://www.codelcoeduca.cl/procesos_productivos/tecnicos_molienda.asp
- CORFO. (2013). *Identificar elementos de valor en residuos mineros (relaves) y evaluar su recuperación como productos comerciales*.
- Gordon, R. (2002). Production residues in copper technological cycles. *Resources, Conservation and Recycling*, 36, 87-106. Obtenido de [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-3449\(02\)00019-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-3449(02)00019-8)
- Government Netherlands. (2000). Netherlands Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment, Circular on Target Values and Intervention Values for Soil Remediation. Obtenido de http://www.esdat.net/Environmental%20Standards/Dutch/annexS_I2000Dutch%20Environmental%20Standards.pdf
- Hansen, H., Lamas, V., Gurierrez, C., Nuñez, P., Rojo, A., Cameselle, C., & Ottosen, L. (2013). Remediation of copper mine tailings. Comparing copper removal efficiencies for two tailings of different age. *Minerals Engineering*, 41, 1 - 8. Obtenido de <http://doi.org/10.1016/j.minereng.2012.10.002>
- Hansen, H., Rojo, A., & Ottosen, L. (2005). Electrodialytic remediation of copper mine tailings. *Journal Hazard Materials*, 117(2-3):179-183.

- Kim, D., Ryu, B., Park, S., Seo, C., & Baek, K. (2009). Electrokinetic remediation of Zn and Ni-contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3), 501-505. Obtenido de <http://dpyi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.025>
- MCH. (25 de Marzo de 2014). *Contribución de la minería al PIB chileno cae desde 20,7% en 2006 a 11,1% en 2013*. Obtenido de Revista Minería Chilena: <http://www.mch.cl/2014/03/25/contribucion-de-la-mineria-al-pib-chileno-cae-desde-207-en-2006-111-en-2013/>
- Minería Chilena, M. (2012). ¿El fin de los Relaves? Obtenido de <http://www.mch.cl/reportajes/el-fin-de-los-relaves/>
- Reddy, K., & Cameselle, C. (2009). *Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater*. Hoboken, New Jersey: Wiley & Soms, inc.
- Rojo, A., Hansen, H., & Monárdez, O. (2014). Electrokinetic remediation of mine tailings by applying a pulse variable electric field. *Minerlas Engineering*, 52-56.
- Rojo, A., Hansen, H., & Ottosen, L. (2006). Electrodialytic remediation of copper mine tailings comparing different operational conditions. *Minerals Engineering*, 19:500-5004.
- SERNAGEOMIN. (2003). *Construcción y operación de tranques de relaves*. Obtenido de Guía de buenas prácticas ambientales para las pequeñas mineras: http://www.sernageomin.cl/pdf/mineria/ambiente/construccion_operacion_tranques.pdf
- SERNAGEOMIN. (2007). *Guía técnica de operación y control de depósitos de relaves*. Obtenido de Servicio Nacional de Geología y Minería www.sernageomin.cl: <http://www.sernageomin.cl/pdf/mineria/seguridad/GuiaTecOperacionDepRelaves.pdf>
- SERNAGEOMIN. (2015). *Catastros de Depósitos de Relaves*. Recuperado el 5 de 10 de 2016, de www.sernageomin.cl: <http://www.sernageomin.cl/pdf/mineria/seguridad/estudios/Catastro-depositos-relave-de-Chile-julio2015.pdf>
- SONAMI. (25 de Julio de 2016a). *Memoria Anual 2015-2016*. Obtenido de www.sonami.cl: <http://www.sonami.cl/digital/memoria/memoria20152016/files/memoria20152016.pdf>

- SONAMI. (3 de 10 de 2016b). *Caracterización de la Minería*. Obtenido de [www.sonami.cl:
http://www.sonami.cl/site/informacion-de-la-mineria/caracterizacion-de-la-mineria-3/](http://www.sonami.cl/site/informacion-de-la-mineria/caracterizacion-de-la-mineria-3/)
- Van Campen, D. (1991). Trace elements in human nutrition. En J. C. Mortcerdt, *Micronutrients in Agriculture, Soil Science Society of America* (págs. 663-701). Madison, WI.
- Wirtz, J. (Noviembre de 2012). Chile, gran productor de residuos mineros. *HSEC magazine*. Obtenido de <http://www.emb.cl/hsec/articulo.mvc?xid=38&edi=2&xit=chile-gran-productor-de-residuos-mineros>
- Yao, Z., Li, J., Xie, H., & Yu, C. (2012). Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals. *Procedia Enviromental Sciences*, 16, 722-729.
- Zambelli, B., Uversky, V., & Ciurli, S. (December de 2016). Nickel impact on human health: An intrinsic disorder perspective. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)- Proteins and Proteomics*, 1714-1731.

6. ANEXOS

ANEXO 1: Concentración de Níquel Soluble.

1. Níquel Soluble

Tabla 6.1. Concentración de níquel soluble y concentración normalizada de níquel soluble¹.

		Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5
Sección	Inicial	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1	C[ppm]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
6		0.0	0.0	0.0	5.5	0.0
Sección		Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5
1	C/Co	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
2		N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
3		N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
4		N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
5		N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
6		N/A	N/A	N/A	N/A	N/A

2. Zinc Total

ANEXO 2: Mediciones de pH.

Tabla 6.2. Concentración de níquel soluble y concentración normalizada de níquel soluble².

Experimento	pH ₀	Sección de relave					
		1	2	3	4	5	6
1	6.9	3.6	5.7	6.8	6.8	6.6	6.9
2	7.0	3.6	4.0	5.3	6.7	7.0	6.9
3	3.9	3.1	3.6	3.7	3.8	3.9	4.2
4	3.8	2.5	3.3	3.6	3.6	3.7	4.9
5	4.5	3.3	3.8	4.4	5.1	4.7	4.5

¹ Los valores marcados con 0, corresponden a mediciones bajo el ruido del equipo de AAS.

² Los valores marcados con 0, corresponden a mediciones bajo el ruido del equipo de AAS.

ANEXO 3: Balance de Materia de Metales.

Para los cálculos de balance de materia, se utiliza como referencia el desplazamiento del metal total en el relave antes y después del tratamiento por remediación electrocinética.

Se calcula la masa inicial y final del metal como lo indican las ecuaciones 6.1 y 6.2 respectivamente.

$$m_{m,i,inicial} = C_{m,i,inicial} \cdot m_i \quad (6.1)$$

$$m_{m,i,final} = C_{m,i} \cdot m_i \quad (6.2)$$

Donde, $m_{m,i,inicial}$ representa la masa del metal m inicial en la sección de la celda i en mg, $C_{m,i,inicial}$ la concentración inicial del metal m en la sección de la celda i en mg kg⁻¹, m_i la masa de la sección i en kg, $m_{m,i,final}$ la masa final del m en la sección de la celda i en mg y $C_{m,i}$ la concentración posterior al tratamiento del metal m en la sección de la celda i en mg kg⁻¹.

1. Balance de materia para Níquel.

Tabla 6.3. Balance de materia de níquel para experimento 1.

Experimento 1				
Sección	Masa Sección [kg]	Ni Inicial [mg]	Ni Final [mg]	
1	0.216	7.4	6.7	
2	0.249	8.5	7.7	
3	0.243	8.3	8.2	
4	0.236	8.0	7.7	
5	0.202	6.9	6.5	
6	0.256	8.7	8.0	Conservación
Total	1.401	47.7	44.8	94%

Tabla 6.4. Balance de materia de níquel para experimento 2.

Experimento 2				
Sección	Masa Sección [kg]	Ni Inicial [mg]	Ni Final [mg]	
1	0.221	6.8	6.3	
2	0.209	6.4	6.2	
3	0.231	7.1	6.7	
4	0.229	7.0	7.4	
5	0.239	7.3	7.8	
6	0.225	6.9	6.9	Conservación
Total	1.354	41.6	41.2	99%

Tabla 6.5. Balance de materia de níquel para experimento 3.

Experimento 3				
Sección	Masa Sección [kg]	Ni Inicial [mg]	Ni Final [mg]	
1	0.272	8.0	7.1	
2	0.215	6.3	5.9	
3	0.231	6.8	6.5	
4	0.198	5.8	5.7	
5	0.177	5.2	5.1	
6	0.400	11.7	10.7	Conservación
Total	1.493	43.8	40.9	93%

Tabla 6.6. Balance de materia de níquel para experimento 4.

Experimento 4				
Sección	Masa Sección [kg]	Ni Inicial [mg]	Ni Final [mg]	
1	0.234	7.0	6.0	
2	0.216	6.5	5.6	
3	0.260	7.8	7.4	
4	0.241	7.2	6.6	
5	0.128	3.8	3.7	
6	0.274	8.2	10.7	Conservación
Total	1.352	47.7	44.8	94%

Tabla 6.7. Balance de materia de níquel para experimento 5.

Experimento 5				
Sección	Masa Sección [kg]	Ni Inicial [mg]	Ni Final [mg]	
1	0.266	8.2	7.0	
2	0.204	6.3	5.8	
3	0.218	6.7	6.3	
4	0.234	7.2	6.8	
5	0.182	5.6	5.3	
6	0.289	8.8	8.6	Conservación
Total	1.393	47.7	44.8	94%

2. Balance de materia para Zinc.

Tabla 6.8. Balance de materia de zinc para experimento 1.

Experimento 1				
Sección	Masa Sección [kg]	Ni Inicial [mg]	Ni Final [mg]	
1	0.216	19.8	17.8	
2	0.249	22.7	21.7	
3	0.243	22.2	22.4	
4	0.236	21.6	21.7	
5	0.202	18.5	18.2	
6	0.256	23.5	23.9	Conservación
Total	1.401	128.2	125.7	98%

Tabla 6.9. Balance de materia de zinc para experimento 2.

Experimento 2				
Sección	Masa Sección [kg]	Ni Inicial [mg]	Ni Final [mg]	
1	0.221	18.4	17.1	
2	0.209	17.4	14.8	
3	0.231	19.3	19.2	
4	0.229	19.1	20.0	
5	0.239	19.9	20.6	
6	0.225	18.7	16.9	Conservación
Total	1.354	112.8	108.5	96%

Tabla 6.10. Balance de materia de zinc para experimento 3.

Experimento 3				
Sección	Masa Sección [kg]	Ni Inicial [mg]	Ni Final [mg]	
1	0.272	20.4	17.5	
2	0.215	16.1	15.1	
3	0.231	17.3	16.3	
4	0.198	14.9	14.4	
5	0.177	13.3	12.8	
6	0.400	30.0	30.3	Conservación
Total	1.493	111.9	106.3	95%

Tabla 6.11. Balance de materia de zinc para experimento 4.

Experimento 4				
Sección	Masa Sección [kg]	Ni Inicial [mg]	Ni Final [mg]	
1	0.234	33.3	15.0	
2	0.216	30.8	13.5	
3	0.260	37.1	18.4	
4	0.241	34.3	17.5	
5	0.128	18.3	9.8	
6	0.274	39.1	31.4	Conservación
Total	1.352	192.9	105.6	55%

Tabla 6.12. Balance de materia de zinc para experimento 5.

Experimento 5				
Sección	Masa Sección [kg]	Ni Inicial [mg]	Ni Final [mg]	
1	0.266	25.0	16.0	
2	0.204	19.2	14.6	
3	0.218	20.4	16.7	
4	0.234	21.9	20.5	
5	0.182	17.1	16.3	
6	0.289	27.1	25.6	Conservación
Total	1.393	130.7	109.7	84%

3. Balance de materia para Cobre.

Tabla 6.13. Balance de materia de cobre para experimento 1.

Experimento 1				
Sección	Masa Sección [kg]	Ni Inicial [mg]	Ni Final [mg]	
1	0.216	103.3	105.8	
2	0.249	118.8	127.8	
3	0.243	116.0	119.6	
4	0.236	112.6	114.8	
5	0.202	96.4	95.9	
6	0.256	122.6	121.8	Conservación
Total	1.401	669.6	685.7	98%

Tabla 6.14. Balance de materia de cobre para experimento 2.

Experimento 2				
Sección	Masa Sección [kg]	Ni Inicial [mg]	Ni Final [mg]	
1	0.221	110.7	102.7	
2	0.209	104.6	104.6	
3	0.231	115.6	121.1	
4	0.229	114.6	117.0	
5	0.239	119.4	114.1	
6	0.225	112.4	105.0	Conservación
Total	1.354	677.3	664.5	98%

Tabla 6.15. Balance de materia de cobre para experimento 3.

Experimento 3				
Sección	Masa Sección [kg]	Ni Inicial [mg]	Ni Final [mg]	
1	0.272	128.6	105.9	
2	0.215	101.6	85.2	
3	0.231	109.2	101.4	
4	0.198	93.7	104.2	
5	0.177	83.9	93.9	
6	0.400	189.1	203.0	Conservación
Total	1.493	706.2	693.6	98%

Tabla 6.16. Balance de materia de cobre para experimento 4.

Experimento 4				
Sección	Masa Sección [kg]	Ni Inicial [mg]	Ni Final [mg]	
1	0.234	109.7	114.2	
2	0.216	101.4	79.7	
3	0.260	121.9	115.1	
4	0.241	112.9	117.5	
5	0.128	60.0	59.8	
6	0.274	128.5	168.0	Conservación
Total	1.352	634.5	654.3	97%

Tabla 6.17. Balance de materia de cobre para experimento 5.

Experimento 5				
Sección	Masa Sección [kg]	Ni Inicial [mg]	Ni Final [mg]	
1	0.266	131.0	109.7	
2	0.204	100.6	92.7	
3	0.218	107.3	121.8	
4	0.234	115.1	123.8	
5	0.182	89.7	88.5	
6	0.289	142.1	136.4	Conservación
Total	1.393	685.8	672.9	98%

