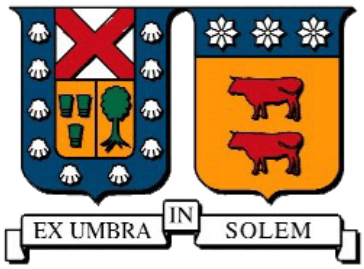
UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE MINAS, METALURGIA Y DE MATERIALES



UNIVERSIDAD TECNICA
FEDERICO SANTA MARIA

VALORIZACIÓN DE RELAVE CALCÁREO PARA EL TRATAMIENTO DE DRENAJE ÁCIDO

Profesor Guía: Dra. Yahaira Barrueto J.

Profesor Co-Guía: Mgtr. Miguel Veliz

CATALINA RAFAELLA ORTIZ TOLEDO

2026

CONSTANCIA DE VALIDACIÓN Y CONFIDENCIALIDAD DE MONOGRAFÍA A REPOSITORIO ACADÉMICO

1.- IDENTIFICACIÓN DEL TRABAJO ACADÉMICO

Tipo de monografía (marcar una opción): ☐ Memoria o trabajo de título ■ Tesis de Postgrado

Título del trabajo: VALORIZACIÓN DE RELAVE CALCÁREO PARA EL TRATAMIENTO DE DRENAJE ÁCIDO

Nombre del candidato(a): Catalina Rafaella Ortiz Toledo

Carrera / Grado: Magister en ciencias de la Ingeniería metalúrgica y en minas

Campus: Casa central **Departamento:** DIMMM

2.- VALIDACIÓN DEL PROFESOR GUÍA/DIRECTOR DE TESIS

Yo, Yahaira Ivette Barrueto Jhonson, en mi calidad de profesor(a) guía/director(a) del trabajo académico mencionado anteriormente **DEJO CONSTANCIA** que:

- He revisado esta versión del documento y corresponde a la versión final aprobada del trabajo.
- El trabajo cumple con los requisitos académicos y de formato establecidos por la institución.

3.- EVALUACIÓN DE CONFIDENCIALIDAD POR PROPIEDAD INDUSTRIAL (marcar una opción)

■ El trabajo **NO contiene** información que amerite confidencialidad y puede ser publicado de inmediato en repositorio con acceso abierto.

☐ El trabajo **CONTIENE** información con potenciales implicancias de propiedad industrial o intelectual y requiere un periodo de confidencialidad (**embargo**) por **(marcar una opción)**:

☐ 6 meses ☐ 12 meses ☐ 2 años ☐ 3 años ☐ 5 años ☐ 10 años

Fundamentación de la necesidad de confidencialidad (obligatorio si se solicita embargo):

_____

_____

_____

4.- FIRMAS

Profesor(a) guía o director(a) de memoria o tesis:

Fecha: 03/11/2026 **Firma:** _____

Estudiante o Candidato(a):

Fecha: 03/11/2026 **Firma:** _____

Este formulario debe ser insertado como página 2 de la memoria o tesis, completado y firmado por estudiante y profesor(a) antes de la entrega en portal PRISMA de Biblioteca USM.

Agradecimientos

A mis papás, por apoyarme incondicionalmente en esta nueva etapa académica, por darme aliento cuando más lo necesité y por confiar siempre en mí. Infinitas gracias por todo lo que han hecho para que pueda cumplir mis sueños. Los quiero muchísimo, son mi todo.

A mi hermana, Francisca, quien siempre me recuerda lo inteligente y capaz que soy. Sus palabras me dieron el impulso que muchas veces necesité para continuar y terminar este Magíster. Es la persona más criticona del mundo, pero son precisamente esas críticas las que me ayudan a mejorar y crecer día a día. Gracias por creer en mí, incluso cuando yo misma dudaba.

A mis amigas, Fernanda y Belén, quienes durante este último año estuvieron presentes tanto en mis tristezas como en mis alegrías. Gracias por acompañarme y por hacer que este cierre de mi etapa universitaria fuera tan especial como alguna vez lo soñé, cuando recién estaba en primer año de universidad. Y a Luna, quien llegó para seguir complementando esta hermosa amistad y hacer aún más bonitos nuestros momentos juntas.

A la profesora Yahaira, quien una vez más me acompañó en la aventura de realizar una tesis. Gracias por guiarme, acogerme, tener paciencia y, sobre todo, por tener fe en mí y en mis capacidades. Me siento profundamente afortunada de que nuestros caminos se hayan cruzado y de haber podido contar nuevamente con su apoyo para llegar hasta el final de esta etapa.

Al personal de apoyo académico del DIMMM, especialmente a la profesora Claudia, Lety, Linda, Luis, Macarena y Carolina. Infinitas gracias por la paciencia, la disposición y el cariño con que me acompañaron durante la etapa experimental de esta tesis. Su apoyo fue fundamental para sacar adelante esta investigación y, sobre todo, para ayudarme a crecer como investigadora.

A mi Cloy, mi hermosa perrita, que me ha acompañado durante este largo camino de estudios, desde séptimo básico hasta el día de hoy. Gracias por esperarme siempre al llegar a casa, moviendo tu colita y mirándome con esos ojitos de aceituna llenos de amor. Sin saberlo, hiciste que muchos días difíciles fueran un poquito más fáciles. Has estado conmigo durante prácticamente toda mi vida de estudiante y no podía terminar esta etapa sin agradecerte por tu compañía y amor incondicional.

A mi computador, que llegó a mi vida como un regalo de mis papás cuando comencé mi etapa universitaria en 2018 y que me acompañó hasta terminar esta tesis en 2026. Puede sonar extraño agradecerle a un computador, pero fuiste testigo de tantas cosas: me viste reír, llorar, frustrarme cuando recibía una nota que no esperaba y alegrarme cuando lograba aprobar aquellos ramos que tanto me costaban. Fuiste mi compañero durante muchas noches de estudio y en tantos momentos de soledad. Contigo escribí trabajos, estudié para innumerables pruebas y, finalmente, terminé esta tesis.

Y por último a mí, fui excepcional.

Resumen Ejecutivo

La presente investigación evaluó la valorización de un relave calcáreo proveniente de la Planta Cerro Blanco de Polpaico como medio reactivo alcalino para el tratamiento de drenaje ácido de roca (DAR) sintético, considerando su capacidad de carga, remoción de metales disueltos y aplicación en sistemas de percolación. La investigación se desarrolló bajo un enfoque de economía circular, evaluando la valorización del relave calcáreo como medio reactivo para el tratamiento de DAR.El relave fue caracterizado química, mineralógica y fisicoquímicamente. La espectroscopía Raman evidenció una matriz dominada por calcita, junto con la presencia minoritaria de cuarzo, mientras que la caracterización química mediante digestión ácida determinó un contenido de Ca de 26.72 %, correspondiente a un equivalente teórico aproximado de 66.7% de $CaCO_3$, considerando el calcio asociado a fases carbonatadas.

La capacidad de carga del relave fue evaluada mediante ensayos batch, con el objetivo de determinar su potencial de neutralización y remoción de metales. El pH aumentó desde 1.39 hasta 6.51, evidenciando una alta capacidad de neutralización y una elevada remoción de Fe, Cu y Pb, mientras que el Zn presentó una menor respuesta. Adicionalmente, se realizó un ensayo con el doble de concentración metálica del DA, con el objetivo de someter el material a una mayor carga y estimar su capacidad máxima de carga. Bajo estas condiciones, las capacidades de carga alcanzaron 10.16 mg/g para Fe, 4.76 mg/g para Cu, 2.50 mg/g para Zn y 2.39 mg/g para Pb.

Posteriormente, el relave fue evaluado en columnas de percolación mediante cuatro configuraciones experimentales, variando la altura del lecho reactivo y la incorporación de capas intermedias de cuarzo. Durante los ensayos se monitorearon pH, conductividad, caudal, volumen tratado, concentraciones de Fe, Cu, Zn, Pb, Ca y Mg y tiempo, permitiendo evaluar tanto el desempeño químico del tratamiento como el comportamiento hidráulico de las columnas.

Finalmente, se evaluó un esquema de tratamiento secuencial, en el cual el efluente obtenido después de una primera columna fue sometido a una segunda etapa utilizando material reactivo fresco con la misma configuración. Después de la primera etapa, las concentraciones de Fe y Cu disminuyeron hasta aproximadamente 0.001 g/L, mientras que el Zn permaneció en 0.26 g/L. La segunda etapa produjo una disminución significativa de este último metal, alcanzando 0.001 g/L en ambos duplicados. Considerando el proceso completo, las remociones globales alcanzaron aproximadamente 99.8% para Fe y Cu, 99.9% para Zn y para el Pb un 95.5%. Paralelamente, se observó una liberación de Ca desde el material reactivo, alcanzando concentraciones finales cercanas a 1.20 g/L, comportamiento consistente con la disolución de fases cálcicas durante el proceso de neutralización.

En conjunto, los resultados muestran que el relave calcáreo posee capacidad para neutralizar soluciones ácidas y favorecer la remoción de metales disueltos. Asimismo, el comportamiento diferenciado del Zn evidencia que la eficiencia del tratamiento depende de las condiciones químicas alcanzadas durante el contacto y que la incorporación de etapas secuenciales puede aumentar la eficiencia global del proceso. Estos resultados proporcionan antecedentes experimentales para evaluar el uso de relaves calcáreos como medios reactivos en sistemas de tratamiento de drenaje ácido, aunque su aplicación a escala operacional requiere considerar adicionalmente su comportamiento hidráulico, durabilidad reactiva y estabilidad a largo plazo.

Abstract

This study evaluated the valorization of calcareous tailings from Polpaico's Cerro Blanco Plant as an alkaline reactive medium for the treatment of synthetic Acid Rock Drainage (ARD), considering their metal loading capacity, removal of dissolved metals, and application in percolation-based treatment systems. The study was conducted within a circular economy framework, assessing the potential reuse of calcareous tailings as a reactive material for acid drainage treatment.The tailings were characterized in terms of their chemical, mineralogical, and physicochemical properties. Raman spectroscopy indicated a mineral matrix predominantly composed of calcite, with quartz occurring as a minor phase. Chemical characterization by acid digestion determined a Ca content of 26.72 wt.%, corresponding to an approximate theoretical $CaCO_3$-equivalent content of 66.7%, assuming that the measured calcium is associated with carbonate-bearing phases.

The metal loading capacity of the tailings was evaluated through batch experiments to determine their neutralization potential and metal removal performance. The solution pH increased from 1.39 to 6.51, demonstrating a high acid-neutralization capacity and substantial removal of Fe, Cu, and Pb, whereas Zn exhibited a comparatively lower removal response. In addition, a batch test using twice the initial metal concentration of the synthetic AD was conducted to expose the material to a higher metal loading and estimate its maximum loading capacity. Under these conditions, metal loading capacities of 10.16 mg/g for Fe, 4.76 mg/g for Cu, 2.50 mg/g for Zn, and 2.39 mg/g for Pb were achieved.

Subsequently, the calcareous tailings were evaluated in percolation columns using four experimental configurations, in which the reactive-bed height and the incorporation of intermediate quartz layers were varied. Throughout the experiments, pH, electrical conductivity, flow rate, treated volume, and Fe, Cu, Zn, Pb, Ca, and Mg concentrations and time were monitored, enabling assessment of both the chemical treatment performance and the hydraulic behavior of the columns.

Finally, a sequential treatment scheme was evaluated, in which the effluent produced after the first column was subjected to a second treatment stage using fresh reactive material arranged in the same column configuration. Following the first treatment stage, Fe and Cu concentrations decreased to approximately 0.001 g/L, whereas Zn remained at approximately 0.26 g/L. The second treatment stage resulted in a substantial decrease in Zn concentration, reaching 0.001 g/L in both replicate experiments. Considering the overall treatment process, global removal efficiencies of approximately 99.8% for Fe and Cu, 99.9% for Zn, and 95.5% for Pb were achieved. Concurrently, Ca was released from the reactive material, with final concentrations of approximately 1.20 g/L, consistent with the dissolution of Ca-bearing phases during acid neutralization.

Overall, the results demonstrate that calcareous tailings have the potential to neutralize acidic solutions and promote the removal of dissolved metals. The distinct behavior observed for Zn further indicates that treatment efficiency is strongly dependent on the geochemical conditions established during solution–solid interaction, and that the implementation of sequential treatment stages can enhance overall process performance. These findings provide experimental evidence supporting the potential use of calcareous tailings as reactive media for acid drainage treatment systems. However, implementation at an operational scale will additionally require assessment of hydraulic performance, long-term reactive durability, and system stability.

Índice

Agradecimientos **2**

Resumen Ejecutivo **3**

Abstract **4**

Índice **5**

Índice de Figura **7**

Índice de Tablas **9**

Capítulo 1: Introducción **10**

1.1 Objetivos **11**

1.1.1 Objetivo General 11

1.1.2 Objetivos Específicos 11

Capítulo 2: Estado del arte **12**

2.1 Relaves calcáreos **12**

2.1.1 Proceso de generación del relave calcáreo calcio 12

2.1.2 Composición mineralógica de materiales calcáreos 13

2.2 Drenaje ácido de roca (DAR) **15**

2.2.1 Formación del DAR 15

2.2.2 Características fisicoquímicas del DAR 16

2.2.3 Impactos ambientales del DAR 18

2.2.4 Composiciones químicas reportadas para drenajes ácidos 19

2.3 Tecnologías de tratamiento de DA **20**

2.3.1 Tratamientos activos 20

2.3.2 Tratamientos pasivos 21

2.3.3 Criterios de calidad para descarga y potencial reutilización de efluentes tratados. 23

2.4 GAP de investigación **24**

2.4.1 Materiales carbonatados y residuos alcalinos para el tratamiento de drenajes ácidos 24

2.4.2 Capacidad de carga de materiales carbonatados frente a metales 25

2.4.3 Valorización de residuos calcáreos 28

2.4.4 Sistemas de tratamiento en flujo con materiales calcáreos 28

2.5 Análisis de los antecedentes **30**

Capítulo 3: Metodología **32**

3.1 Caracterización química, mineralógica y fisicoquímica del relave calcáreo **32**

3.1.1 Obtención y preparación de la muestra 32

3.1.2 Caracterización química 32

3.1.3 Caracterización mineralógica mediante espectroscopía Raman 32

3.1.4 Caracterización física del relave calcáreo 32

3.2 Evaluación experimental de la capacidad de carga y remoción de metales 33
3.2.1 Preparación y caracterización del drenaje ácido 33
3.2.2 Diseño y procedimiento de los ensayos de contacto sólido–líquido 33
3.2.3 Caracterización de las fases líquida luego del ensayo de contacto 34
3.2.4 Evaluación de la remoción y capacidad de carga 34
3.3 Evaluación del relave calcáreo en sistemas de percolación 35
3.3.1 Diseño, preparación y operación de las columnas de percolación 35
3.3.2 Monitoreo y caracterización del efluente 35
Capítulo 4: Resultados y análisis 37
4.1 Caracterización del relave calcáreo 37
4.1.1 Caracterización química 37
4.1.2 Caracterización mineralógica mediante Raman 37
4.1.3 Propiedades físicas del relave 38
4.2 Características del drenaje ácido 39
4.3 Ensayos de contacto sólido-líquido 40
4.3.1 Evolución del pH 40
4.3.2 Remoción de Fe, Cu, Zn y Pb 41
4.3.3 Capacidad de carga del relave 42
4.4 Ensayos en columnas de percolación 43
4.4.1 Evolución del pH y conductividad 43
4.4.2 Evolución del potencial redox y especiación termodinámica de los metales 46
4.4.3 Remoción de metales 47
4.4.4 Efecto del caudal en la configuración de las columnas 48
4.5 Tratamiento secuencial 49
Capítulo 5: Conclusiones y recomendaciones 54
Anexos 55
Anexo 1. Procedimiento de homogenización y cuarteo del relave calcáreo 55
Anexo 2. Procedimientos de preparación y caracterización física del relave calcáreo 57
Anexo 3. Simulación geoquímica del drenaje ácido sintético mediante PHREEQC 59
Anexo 4. Estimación del contenido equivalente de $CaCO_3$ a partir del contenido de Ca 60
Anexo 5. Determinación del P80 del relave calcáreo 61
Anexo 6. Diagrama de Pourbaix de Cu-Fe-S-H_2O 61
Anexo 7. Diagrama de Pourbaix Zn y Pb 62
Referencias 62

Índice de Figura

Figura 1. Etapas del proceso de producción de cemento de Polpaico. 12
Figura 2. Evolución conceptual del pH durante la formación del drenaje ácido y principales reacciones asociadas a la oxidación de pirita, oxidación de Fe^{2+}, hidrólisis de Fe^{3+} y ataque férrico sobre minerales sulfurados.[13] 16
Figura 3. neutralización con cal drenaje ácido de mina esquema[23] 20
Figura 4. Esquema conceptual del tratamiento avanzado de DA mediante membranas e intercambio iónico.[23] 21
Figura 5. Esquema conceptual de un dren anóxico de caliza para el tratamiento de DAR.[23] 21
Figura 6. Esquema conceptual de un humedal construido anaerobio para el tratamiento de DA.[23] 22
Figura 7. Esquema de BRP 22
Figura 8. Influencia del pH sobre la remoción de metales mediante caliza ($CaCO_3$) y caliza calcinada (CaO): (a) Pb^{2+}, (b) Cu^{2+} y (c) Cd^{2} 25
Figura 9. Composición porcentual de los materiales empleados en las diferentes configuraciones de filtros[39] 29
Figura 10. Configuraciones experimentales utilizadas para el tratamiento de soluciones mediante (a) filtración al vacío y (b) filtración por gravedad[39] 29
Figura 11. Evolución del pH del efluente para las diferentes configuraciones de filtros durante el periodo de operación.[39] 30
Figura 12. Configuración de las columnas de percolación utilizadas en los ensayos experimentales. 35
Figura 13. Espectro Raman del relave calcáreo de Polpaico sin tratamiento. 38
Figura 14. Evolución del pH durante los ensayos de contacto entre el drenaje ácido sintético y el relave calcáreo. 40
Figura 15. Evolución de la conductividad eléctrica durante los ensayos de contacto 41
Figura 16. Evolución del pH en función del tiempo tratado para las configuraciones C1, C2, C3 y C4. 44
Figura 17. Evolución de la conductividad en función del tiempo 45
Figura 18. Remoción de metales en función del tiempo, (a) Fe, (b) Cu, (c)Zn y (d) Pb 47
Figura 19. Comportamiento hidráulico de las columnas de percolación 48
Figura 20. Esquema de tratamiento secuencial 50
Figura 21. Esquema del procedimiento de homogeneización y cuarteo de la muestra. 56
Figura 22. INPUT de la solución 59
Figura 23. OUTPUT de la solución 59
Figura 24. Curva de distribución granulométrica para la determinación del P80 del relave calcáreo 61
Figura 25. Diagrama de Pourbaix de Cu-Fe-S-H2O 61

Figura 26. Diagrama de Pourbaix de Zn y Pb 62

Índice de Tablas

Tabla 1. Composición de drenajes ácidos reportados para diferentes operaciones mineras[20] 19
Tabla 2. Valores de referencia de calidad de agua y efluentes considerados en la investigación. 24
Tabla 3. Capacidades de carga reportadas para materiales carbonatados utilizados en la remoción de metales desde soluciones acuosas.[35] [31] [38] [37] 27
Tabla 4. Composición química del relave calcáreo de Polpaico 37
Tabla 5. Propiedades físicas del relave calcáreo 39
Tabla 6. Remociones de capacidad de carga 41
Tabla 7. Variación de la capacidad de carga experimental del relave al incrementar la concentración metálica inicial 43
Tabla 8. Especies y fases termodinámicamente predominantes de Fe, Cu, Zn y Pb determinadas a partir de las condiciones experimentales de pH y Eh. 46
Tabla 9. Principales fases cristalinas identificadas en las zonas superior e inferior de los reactores del tratamiento secuencial 51
Tabla 10. Comparación de las concentraciones metálicas del efluente final del tratamiento secuencial con valores normativos y referencias internacionales de calidad de agua.[28] [29] [30] [31] [32] 53

Capítulo 1: Introducción

En la Planta Cerro Blanco de Polpaico se procesa roca caliza extraída desde cantera para su posterior utilización en la producción de cemento. Como parte del procesamiento de esta materia prima se genera un relave calcáreo, cuya disposición representa actualmente un desafío debido a la acumulación progresiva del material y a las limitaciones de capacidad de almacenamiento de la planta. A diferencia de los relaves provenientes de la minería del cobre, este residuo se encuentra asociado a una matriz predominantemente carbonatada, compuesta principalmente por minerales como calcita y dolomita.[1]

La valorización de relaves calcáreos puede abordarse mediante distintas alternativas, dependiendo de sus propiedades físicas, químicas y mineralógicas. Su contenido de fases carbonatadas resulta especialmente relevante, debido a la capacidad de estos minerales para reaccionar con protones y aportar alcalinidad en medios acuosos ácidos, favoreciendo así la neutralización de la acidez y el aumento del pH.[2] Esta característica permite considerar su aprovechamiento no solo como material de relleno, agregado o insumo en matrices cementicias, sino también como material reactivo para aplicaciones ambientales orientadas al control de acidez.[3]

El drenaje ácido de roca (DAR) constituye una de las problemáticas ambientales asociadas a actividades mineras en yacimientos que contienen minerales sulfurados. Su generación se relaciona con procesos de oxidación de sulfuros, capaces de generar soluciones caracterizadas por bajo pH, elevadas concentraciones de sulfatos y presencia de metales disueltos. Bajo estas condiciones pueden movilizarse elementos como Fe, Cu, Zn, Pb, Al y Mn, afectando potencialmente aguas superficiales, aguas subterráneas y suelos. En consecuencia, el tratamiento del drenaje ácido requiere estrategias capaces de reducir su acidez y disminuir las concentraciones de metales antes de su descarga, disposición o eventual reutilización.[4]

Los tratamientos convencionales para drenaje ácido de roca suelen considerar la adición de reactivos alcalinos, como cal u otros neutralizantes químicos, los cuales permiten elevar el pH y favorecer la precipitación de metales. Si bien estas tecnologías pueden alcanzar elevadas eficiencias de tratamiento, su aplicación implica un consumo continuo de reactivos, costos operacionales relevantes y generación de lodos secundarios que requieren manejo posterior. Frente a esta situación, la evaluación de materiales residuales con capacidad neutralizante y de remoción metálica adquiere relevancia científica y aplicada, especialmente cuando estos materiales provienen de la misma industria que genera la problemática ambiental.[5]

No obstante, la capacidad potencial de un material calcáreo para neutralizar acidez no garantiza por sí sola un desempeño adecuado como medio reactivo. Su aplicación requiere evaluar tanto la reactividad química como su comportamiento frente a soluciones polimetálicas y bajo condiciones de flujo. En particular, resulta necesario determinar en qué medida el material puede consumir acidez, favorecer la disminución de metales disueltos y mantener un comportamiento hidráulico compatible con sistemas de percolación.

Por lo que la presente investigación evalúa experimentalmente la valorización del relave calcáreo proveniente de la Planta Cerro Blanco de Polpaico como material reactivo alcalino para el tratamiento del DAR sintético. El estudio considera su caracterización química, mineralógica y fisicoquímica, la

determinación de su capacidad neutralizante, el seguimiento de la evolución de pH y conductividad, y la evaluación de la remoción de metales disueltos en ensayos batch y de columna. Con ello, se pretende generar resultados experimentales sobre el desempeño de este relave calcáreo y su posible aplicación en sistemas de tratamiento por percolación, contribuyendo a una alternativa de gestión y valorización ambiental bajo un enfoque de economía circular.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo General

Evaluar el potencial de valorización de un relave calcáreo proveniente de la Planta Cerro Blanco de Polpaico como material reactivo para el tratamiento de drenaje ácido sintético, considerando su capacidad de neutralización, remoción de metales disueltos y desempeño bajo condiciones de percolación.

1.1.2 Objetivos Específicos

- ✓ Caracterizar química, mineralógica y fisicoquímicamente el relave calcáreo, con énfasis en la identificación de fases carbonatadas y propiedades asociadas a su potencial neutralizante.
- ✓ Cuantificar la capacidad neutralizante y la eficiencia de remoción de metales disueltos del relave calcáreo frente a soluciones representativas de drenaje ácido, mediante ensayos batch de contacto sólido–líquido y seguimiento de variables como pH, conductividad y concentración metálica.
- ✓ Evaluar el desempeño químico e hidráulico del relave calcáreo como medio reactivo en columnas de percolación, considerando distintas configuraciones del lecho y un esquema de tratamiento secuencial, mediante el seguimiento de pH, conductividad, caudal y concentraciones iónica en el efluente.

Capítulo 2: Estado del arte

2.1 Relaves calcáreos

2.1.1 Proceso de generación del relave calcáreo calcio

La Planta Cerro Blanco de Cemento Polpaico S.A., ubicada en la comuna de Tiltil, Región Metropolitana, desarrolla actividades vinculadas al procesamiento de materias primas calcáreas para la producción de cemento. El proceso productivo comprende operaciones de extracción de caliza, trituración, pre-homogeneización, flotación y espesamiento, seguidas de las etapas de procesamiento térmico y elaboración de cemento, tal como se observa en la Figura 1.

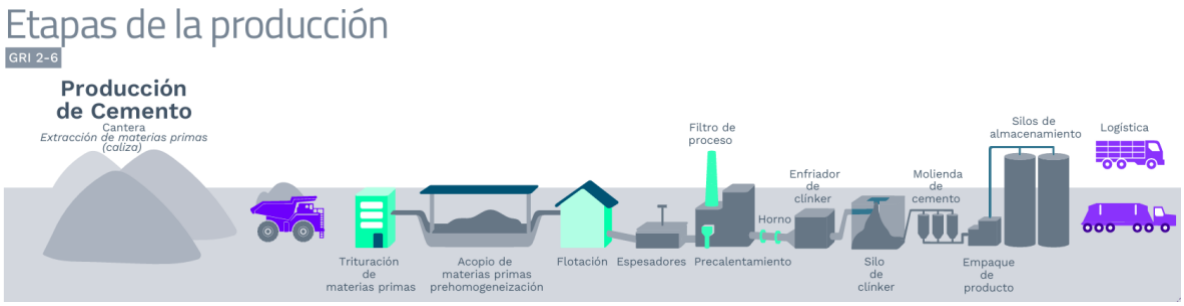


Figura 1. Etapas del proceso de producción de cemento de Polpaico.

En la flotación de minerales carbonatados, particularmente de $CaCO_3$, se basa en la modificación selectiva de las propiedades superficiales del mineral mediante la adsorción de reactivos colectores. Debido a su naturaleza, la calcita puede liberar especies iónicas, principalmente Ca^{2+} y especies carbonatadas, hacia la solución, modificando tanto la química de la pulpa como la interacción entre los reactivos y la superficie mineral. Este comportamiento resulta especialmente relevante en sistemas de flotación que emplean colectores aniónicos, ya que la concentración de especies disueltas y el pH condicionan la adsorción del colector y, por consiguiente, la selectividad del mineral.[4]

Entre los colectores utilizados para la flotación de calcita se encuentran los ácidos grasos de cadena larga y sus sales alcalinas, destacando el oleato de sodio. El grupo carboxilato del colector presenta afinidad por sitios superficiales asociados al calcio, favoreciendo su adsorción sobre la superficie mineral. Como consecuencia, la cadena hidrocarbonada se orienta hacia el exterior de la superficie, disminuyendo su mojabilidad e incrementando su carácter hidrofóbico. Esto favorece la adhesión partícula–burbuja y, consecuentemente, la recuperación de la calcita en la fase espuma. La respuesta a flotación de los distintos polimorfos del carbonato de calcio puede variar en función de su estructura cristalina, la disponibilidad de sitios superficiales y las interacciones con el colector.[5]

Desde el punto de vista operacional, el desempeño de la flotación de $CaCO_3$ está condicionado por variables como la granulometría y el grado de liberación mineral, el % sólidos, el pH, la composición de la pulpa, la dosis y secuencia de adición de reactivos, el tiempo de acondicionamiento, la aireación y la agitación. Una molienda insuficiente puede limitar la recuperación debido a una liberación incompleta de las especies minerales, mientras que una generación excesiva de partículas finas puede reducir la eficiencia de colisión y adhesión partícula–burbuja, además de favorecer fenómenos de arrastre hidráulico. Por esta razón, las condiciones de operación deben establecerse considerando el

compromiso entre recuperación de carbonatos, calidad del concentrado y rechazo de las fases minerales no deseadas.[6]

2.1.2 Composición mineralógica de materiales calcáreos

Los relaves calcáreos corresponden a residuos sólidos generados durante el procesamiento de materiales de naturaleza carbonatada, cuya composición mineralógica depende de las características geológicas del yacimiento y de las operaciones de beneficio empleadas. Estos materiales pueden contener fases carbonatadas, principalmente calcita ($CaCO_3$) y dolomita [$CaMg(CO_3)_2$], además de otras fases minerales, como cuarzo (SiO_2), feldespatos y silicatos.[7] La proporción relativa de estas fases determina la composición química del material y constituye un factor relevante para evaluar su potencial de aprovechamiento como medio neutralizante en sistemas de tratamiento de drenaje ácido de roca (DAR).[8]

La presencia de minerales carbonatados resulta especialmente relevante debido a su capacidad para reaccionar con protones presentes en soluciones ácidas. La calcita y la dolomita pueden contribuir al consumo de acidez mediante su disolución, mientras que el cuarzo presenta una reactividad considerablemente menor frente a medios ácidos bajo las condiciones habituales de tratamiento. El contenido total de minerales del relave no representa directamente la fracción que participa de manera efectiva en los procesos de neutralización.[8]

La caracterización mineralógica permite identificar las fases responsables del potencial neutralizante y distinguirlas de aquellas que presentan una contribución limitada al consumo de acidez. Asimismo, el contenido elemental de Ca y Mg no puede asociarse directamente con una proporción equivalente de calcita o dolomita, debido a que estos elementos pueden encontrarse distribuidos en diferentes fases minerales.

La capacidad neutralizante de los minerales carbonatados se fundamenta en reacciones de disolución que consumen protones (H^+) presentes en solución, liberando especies iónicas hacia la fase acuosa. En particular, la calcita ($CaCO_3$) constituye una de las principales fases responsables de este comportamiento, debido a su capacidad para reaccionar con medios ácidos. Su disolución puede representarse inicialmente mediante la Ecuación 1.

$$CaCO_{3(s)} + H^+_{(ac)} \rightarrow Ca^{+2}_{(ac)} + HCO^-_{3(ac)} \quad (1)$$

La Ecuación 1 describe la disolución de calcita mediante el consumo de un protón, con liberación de Ca^{2+} y formación de bicarbonato (HCO_3^-). Bajo condiciones de mayor acidez, el bicarbonato puede experimentar una segunda protonación, de acuerdo con la Ecuación 2.

$$HCO^-_{3(ac)} + H^+_{(ac)} \rightarrow H_2CO_{3(ac)} \quad (2)$$

El ácido carbónico formado se encuentra en equilibrio con el dióxido de carbono disuelto y el agua, según la Ecuación 3.

$$H_2CO_{3(ac)} \rightarrow CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \quad (3)$$

En sistemas abiertos, el CO_2 disuelto puede transferirse hacia la fase gaseosa, dependiendo de su presión parcial y de las condiciones de equilibrio del sistema. Considerando estas reacciones, la

disolución global de calcita bajo condiciones suficientemente ácidas y con liberación de CO_2 puede representarse mediante la Ecuación 4.

$$CaCO_{3(s)} + 2H^{+}_{(ac)} \rightarrow Ca^{+2}_{(ac)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \quad (4)$$

De acuerdo con la estequiometría de la Ecuación 4, un mol de $CaCO_3$ puede consumir hasta dos moles de H^+ bajo condiciones suficientemente ácidas. Este consumo de protones constituye el fundamento químico de la capacidad neutralizante de los materiales ricos en carbonatos.[9]

La dolomita constituye otra fase carbonatada capaz de contribuir al consumo de acidez. Su reacción con protones, considerando inicialmente la formación de bicarbonato, puede representarse mediante la Ecuación 5.

$$CaMg(CO_3)_{2(s)} + 2H^{+}_{(ac)} \rightarrow Ca^{+2}_{(ac)} + Mg^{+2}_{(ac)} + 2HCO^{-}_{3(ac)} \quad (5)$$

Bajo condiciones suficientemente ácidas, la protonación posterior de las especies bicarbonato permite expresar la reacción global mediante la Ecuación 6.

$$CaMg(CO_3)_{2(s)} + 4H^{+}_{(ac)} \rightarrow Ca^{+2}_{(ac)} + Mg^{+2}_{(ac)} + 2CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} \quad (6)$$

La Ecuación 6 contiene un mol de dolomita que puede consumir estequiométricamente hasta cuatro moles de H^+ bajo condiciones ácidas. La disolución de esta fase incorpora simultáneamente Ca^{2+} y Mg^{2+} a la solución. Sin embargo, calcita y dolomita presentan cinéticas de disolución diferentes, siendo generalmente la calcita más reactiva que los carbonatos con mayor contenido de Mg en las condiciones habitualmente utilizadas para el tratamiento pasivo de drenajes ácidos. [9]

La capacidad neutralizante de un material carbonatado debe diferenciarse de su reactividad efectiva. La primera corresponde al potencial estequiométrico de consumo de acidez asociado a la cantidad y composición de las fases minerales reactivas, considerando su disolución completa. En cambio, la reactividad efectiva se relaciona con la velocidad y el grado de disolución que dichas fases alcanzan bajo condiciones determinadas de contacto sólido–líquido. Por consiguiente, un elevado contenido de carbonatos no garantiza que la totalidad de su capacidad neutralizante pueda aprovecharse durante un período específico de tratamiento.

La cinética de disolución constituye un factor determinante en el aprovechamiento de la capacidad neutralizante, dado que controla la velocidad con que las fases carbonatadas reaccionan con la solución ácida. Sjöberg y Rickard [10] identificaron distintos regímenes cinéticos para la calcita en función del pH. En condiciones fuertemente ácidas, aproximadamente por debajo de pH 4, la velocidad de disolución presenta una marcada dependencia de la actividad de H^+. Entre pH 4 y 5.5 se observa un régimen de transición, mientras que a valores superiores a 5.5 la dependencia directa respecto de H^+ disminuye considerablemente. Este comportamiento se relaciona con los mecanismos de reacción superficial y los procesos de transferencia de masa en la interfase sólido–líquido.[9]

2.2 Drenaje ácido de roca (DAR)

Los drenajes ácidos de roca corresponden a una corriente acuosa caracterizada por elevada acidez, altas concentraciones de sulfato y, frecuentemente, presencia de metales y metaloides disueltos. Su formación se encuentra asociada principalmente a la oxidación de minerales sulfurados expuestos al agua y al oxígeno, siendo la pirita (FeS_2) una de las fases de mayor relevancia debido a su capacidad de generar acidez durante su oxidación. Este proceso se manifiesta tanto en contextos naturales como retroceso glaciar, erosión profunda, cortes viales, como en sistemas mineros en materiales estériles, relaves, túneles, pilas de lixiviación, donde la exposición masiva de sulfuros acelera la generación de acidez. Los DA constituye una de las principales amenazas ambientales asociadas a la minería y, en Chile, se asocia a yacimientos de cobre, oro y zinc, donde la presencia de sulfuros asociados a la ganga y relaves puede generar flujos ácidos durante décadas o siglos.[11]

2.2.1 Formación del DAR

La formación del drenaje ácido de roca (DAR), corresponde a un proceso asociado principalmente a la oxidación de minerales sulfurados expuestos al oxígeno y al agua. Entre estos minerales, la pirita (FeS_2) es una de las fases más relevantes, debido a que su oxidación genera protones (H^+), sulfato (SO_4^{-2}) y especies de hierro disueltas, provocando la disminución del pH y favoreciendo la movilización de metales presentes en la matriz mineral.[12] La evolución del DAR ocurre de manera progresiva, tal como se muestra en la Figura 1, donde se observa la disminución del pH en el microambiente alrededor de los minerales y la transición desde un proceso inicialmente lento hacia una etapa acelerada. En la primera etapa, la pirita se oxida en presencia de oxígeno y agua, liberando hierro ferroso, sulfato y acidez tal como se observa en la Ecuación 7.

$$FeS_2 + \frac{7}{2}O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{+2} + 2SO_4^{-2} + 2H^+ \quad (7)$$

La oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} es especialmente relevante en medios ácidos, ya que el Fe^{3+} generado actúa posteriormente como oxidante de la pirita, lo que se evidencia en la Ecuación 8.

$$4Fe^{+2} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Fe^{+3} + 2H_2O \quad (8)$$

El Fe^{+3} cumple un rol fundamental en la formación del DAR, ya que actúa como un agente oxidante fuerte capaz de atacar directamente a la pirita. Esta reacción genera nuevamente Fe^{+2}, sulfato y una mayor cantidad de protones, tal como se observa en la Ecuación 9.

$$FeS_2 + 14Fe^{+3} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{+2} + 2SO_4^{-2} + 16H^+ \quad (9)$$

De esta forma, se establece un ciclo autocatalítico, el Fe^{+3} oxida nuevos minerales sulfurados y el Fe^{+2} producido puede volver a oxidarse a Fe^{+3}. Este mecanismo explica el paso desde un proceso lento hacia uno acelerado, como se esquematiza en la Figura 2. Además, la actividad de microorganismos acidófilos, como Acidithiobacillus ferrooxidans y Leptospirillum ferrooxidans, puede incrementar la velocidad de oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} bajo condiciones ácidas.

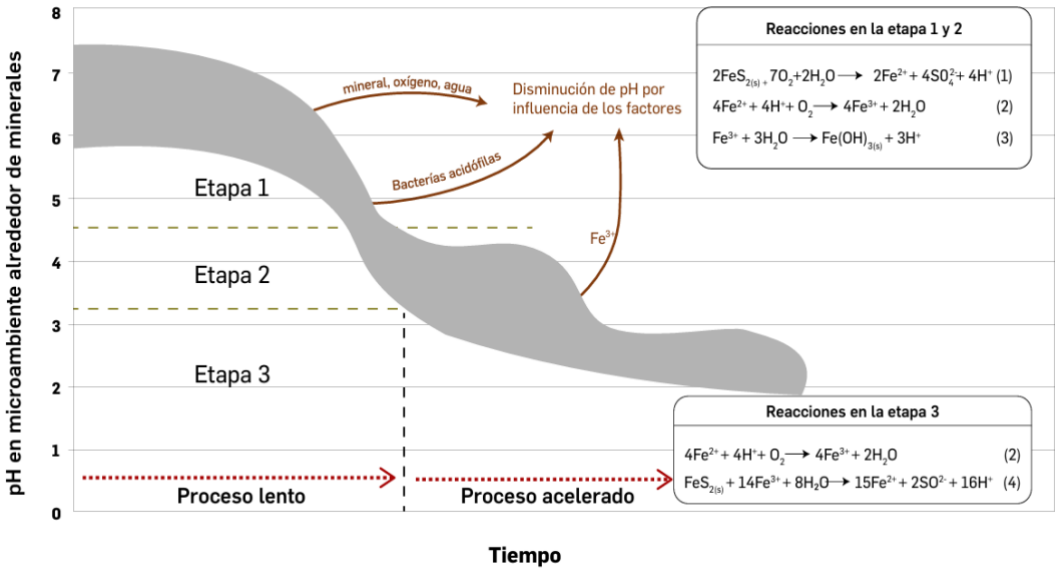


Figura 2. Evolución conceptual del pH durante la formación del drenaje ácido de roca y principales reacciones asociadas a la oxidación de pirita, oxidación de Fe^{2+}, hidrólisis de Fe^{3+} y ataque férrico sobre minerales sulfurados.[13]

Otro mecanismo que contribuye a la generación de acidez es la hidrólisis del hierro férrico. En la Ecuación 10, el Fe^{+3} precipita como hidróxido férrico, se liberan protones adicionales al medio.

$$Fe^{+3} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_{3(s)} + 3H^+ \qquad (10)$$

Esta reacción puede generar precipitados amarillos, anaranjados o rojizos, comúnmente observados en ambientes afectados por DAR. Aunque parte del hierro se remueve desde la solución mediante precipitación, la liberación de H^+ mantiene o intensifica las condiciones ácidas.

La generación de DAR depende del balance entre la capacidad del material para producir acidez y su capacidad para neutralizarla. Cuando la generación de acidez supera la capacidad neutralizante, el drenaje tiende a presentar bajo pH, alta concentración de sulfatos y elevada movilidad de metales disueltos. En cambio, si existen minerales neutralizantes suficientes, como carbonatos, óxidos, hidróxidos o ciertos aluminosilicatos, el pH puede mantenerse cercano a la neutralidad, aunque el drenaje puede conservar una alta salinidad o concentración de sulfatos. La velocidad de formación del DAR depende de factores como la mineralogía sulfurada, el tamaño de partícula, la disponibilidad de oxígeno y agua, la humedad, la temperatura, el régimen hidrológico y la presencia de microorganismos. En depósitos de relaves, estos factores son especialmente relevantes debido a la alta superficie específica del material y a la posible presencia de sulfuros remanentes expuestos a condiciones oxidantes.[13]

2.2.2 Características fisicoquímicas del DAR

El DAR, presenta una composición química compleja y variable, controlada por procesos de oxidación de sulfuros, hidrólisis metálica, especiación redox, disolución mineral y precipitación de fases secundarias. En términos generales, corresponde a una solución ácida, oxidante y de elevada carga iónica, cuyas principales características fisicoquímicas son:

- **pH ácido y elevada acidez**

El DAR se caracteriza por presentar bajos valores de pH, comúnmente entre 2 y 4, pudiendo alcanzar valores inferiores a 2 en sistemas con alta generación de acidez y baja capacidad neutralizante. Esta acidez se origina principalmente por la liberación de protones durante la oxidación de minerales sulfurados y por la hidrólisis de especies metálicas como Fe^{+3} y Al^{+3}. El pH representa la actividad instantánea de protones libres en solución, sin embargo, no describe por completo la capacidad acidificante del drenaje. Por ello, es necesario considerar también la acidez total, que incorpora la acidez potencial asociada a metales disueltos capaces de hidrolizarse y liberar protones adicionales. En consecuencia, dos drenajes con pH similar pueden requerir distintas cantidades de neutralizante dependiendo de su contenido metálico.[14]

- **Alta concentración de sulfatos**

El ion sulfato (SO_4^{-2}) es el anión dominante en el DAR, ya que proviene directamente de la oxidación de minerales sulfurados. Sus concentraciones pueden alcanzar valores del orden de 10^3 a 10^4 mg/L, o incluso superiores, dependiendo de la mineralogía sulfurada, el grado de oxidación del material y el régimen hidrológico del sistema. La acumulación de sulfatos incrementa la fuerza iónica de la solución y puede contribuir a la formación de sales o minerales secundarios, como sulfatos férricos o fases tipo jarosita.[14]

- **Conductividad eléctrica**

La conductividad del DAR suele ser elevada debido a la presencia simultánea de protones, sulfatos, metales disueltos y otros iones, como Cl^-, NO^{-3}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Na^++ o K^+. Este parámetro refleja de manera indirecta la cantidad total de especies iónicas presentes en solución. Aunque la conductividad no permite identificar por sí sola la composición química del drenaje, constituye un indicador rápido de mineralización y de evolución del sistema. Un aumento de conductividad puede asociarse a mayor disolución mineral, mayor liberación de sulfatos o incremento de especies metálicas en solución.[14] Durante un tratamiento con materiales calcáreos, la conductividad puede no disminuir aun cuando exista remoción de metales, debido a que la disolución del medio reactivo puede incorporar simultáneamente Ca^{2+}, Mg^{2+} y otras especies a la fase acuosa.

- **Presencia de metales disueltos**

Bajo condiciones ácidas, aumenta la solubilidad de múltiples metales. Su concentración en el DA depende de la mineralogía del material generador, del pH, del potencial redox, de la fuerza iónica y de la presencia de ligandos como sulfato o cloruro. La movilidad metálica no depende únicamente de la concentración total del elemento, sino también de su especiación química. Por ejemplo, el hierro puede encontrarse como Fe^{+2}, Fe^{+3} o formando fases sólidas secundarias, mientras que otros metales pueden permanecer como iones libres, complejos sulfato, complejos cloruro o especies adsorbidas sobre precipitados férricos.[15]

- **Potencial de óxido-reducción**

El potencial de oxidación-reducción (ORP) constituye un indicador de las condiciones oxidantes o reductoras de una solución y, en conjunto con el pH, permite interpretar la especiación y estabilidad de las especies metálicas presentes en solución. Los drenajes ácidos asociados a la oxidación de minerales sulfurados suelen presentar condiciones oxidantes, favorecidas por la presencia de oxígeno

disuelto y especies oxidantes como Fe^{3+}. Por ejemplo, Monterroso y Macías [16] reportaron valores de Eh del orden de 600–750 mV en aguas ácidas afectadas por la oxidación de pirita.
El sistema Fe^{3+}/Fe^{2+} desempeña un papel particularmente importante en el comportamiento redox del DA, debido a que el Fe^{3+} puede actuar como agente oxidante de minerales sulfurados, mientras que la oxidación de Fe^{2+} permite regenerar Fe^{3+} en el sistema. Por esta razón, las variaciones del potencial redox, conjuntamente con el pH, influyen en los procesos de oxidación, disolución y precipitación de especies minerales secundarias. La relación entre ambas variables puede representarse mediante diagramas Eh–pH o diagramas de Pourbaix, los cuales permiten evaluar las regiones de estabilidad termodinámica de distintas especies químicas.

2.2.3 Impactos ambientales del DAR

El DAR, genera impactos ambientales debido a la interacción de bajo pH, alta acidez, elevada concentración de sulfatos y movilización de metales disueltos. Estos efectos pueden manifestarse en aguas superficiales, aguas subterráneas, suelos, sedimentos y ecosistemas acuáticos, especialmente cuando el drenaje alcanza quebradas, esteros o ríos ubicados aguas abajo de zonas mineralizadas o faenas mineras. Los principales impactos ambientales asociados al DAR son:

- **Deterioro de la calidad del agua**

La incorporación de DAR a cuerpos de agua provoca la acidificación de aguas superficiales y subterráneas, disminuyendo el pH y favoreciendo la movilización de sulfatos y metales, lo que limita su uso ecológico, agrícola, industrial o de consumo. En Chile, este fenómeno se ha observado en la cuenca alta del estero Yerba Loca, donde se han reportado aguas con pH inferior a 3 y elevadas concentraciones de cobre, hierro, manganeso y sulfatos, asociadas al drenaje ácido.[17] La severidad del impacto depende de la relación entre el caudal del drenaje y el caudal receptor, así como de la capacidad de amortiguación del sistema.

- **Movilización y transporte de metales**

Bajo condiciones ácidas aumenta la solubilidad de metales y metaloides como Fe, Cu, Zn, Mn, Al, Pb, Cd, Ni y As, los cuales pueden permanecer disueltos, formar complejos con sulfato o cloruro, o transportarse asociados a partículas finas y coloides. El bajo pH además limita su precipitación y retención natural en sedimentos y superficies minerales; sin embargo, a medida que el drenaje se mezcla con aguas de mayor alcalinidad o aumenta su pH, pueden precipitar fases de Fe y Al En Chile, este fenómeno se observa en el sistema río Azufre–río Lluta, donde aguas de bajo pH, influenciadas por el volcán Tacora y procesos naturales de generación de acidez, aportan azufre y metales al sistema fluvial.[18]

- **Afectación de suelos y usos del territorio**

Las aguas ácidas o altamente mineralizadas pueden disminuir el pH del suelo, aumentar su salinidad y favorecer la acumulación de sulfatos y metales, afectando la fertilidad, la disponibilidad de nutrientes y su aptitud para usos agrícolas o ganaderos. En Chile, el estero Carén constituye un ejemplo de preocupación ambiental asociada a aguas mineras mineralizadas, debido a la regulación específica de descargas con sulfatos y molibdeno provenientes de tranques de relaves. Aunque no

corresponde necesariamente a un DAR clásico, evidencia los potenciales efectos de estas descargas sobre sistemas hídricos y suelos aguas abajo. [19]

2.2.4 Composiciones químicas reportadas para drenajes ácidos

La composición del drenaje ácido depende de factores como la mineralogía del yacimiento, el tipo y abundancia de minerales sulfurados, la disponibilidad de agua y oxígeno y las condiciones de interacción agua **y** roca. Como consecuencia, no existe una composición única que represente a todos los DA. De manera general, se han reportado valores de pH entre 2 y 4, concentraciones de sulfato entre 1**,**000 y 30**,**000 mg/L y concentraciones de Fe del orden de 100 a 2**,**000 mg/L, aunque estos valores pueden ser considerablemente mayores dependiendo de las características del sistema minero. La Tabla **1** presenta ejemplos de composiciones reportadas para drenajes ácidos asociados a diferentes tipos de minería, con el propósito de contextualizar los rangos de concentración de Fe, Cu y Zn observados en sistemas reales.

Tabla 1. Composición de drenajes ácidos reportados para diferentes operaciones mineras[20]

País / tipo de mina	pH	Fe (mg/L)	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)
Australia – oro	2.70	66	65	55	29,547
Brasil – carbón	2.33	611.38	—	62.65	7,410
Canadá – oro	2.39	788	3.42	0.25	4,520
Chile – cobre	2.50	627.50	2,298	—	14,337
China – polimetálica	2.50	2,490	2,670	500	24,530
España – Río Tinto	2.60–2.80	1,824	184	557	24,700

Debido a la amplitud de composiciones observadas en sistemas reales, en estudios experimentales se utilizan soluciones sintéticas de DAR, cuya composición puede ser controlada de acuerdo con las condiciones que se desea evaluar. Pagnanelli et al. [21] prepararon un DAR sintético mediante la disolución de sales metálicas de grado reactivo en agua destilada, obteniendo una solución con pH cercano a 3.0 y concentraciones iniciales de 400 mg/L de Fe, 50 mg/L de Cu y 50 mg/L de Zn. La preparación consideró la incorporación de sales como $FeSO_4$, $CuSO_4$ y $ZnSO_4$, entre otros compuestos metálicos. De manera similar, el programa MEND empleó un DA sintético preparado a partir de sales sulfatadas, con concentraciones de 400 mg/L de Fe(II), 900 mg/L de Fe(III), 10 mg/L de Cu, 150 mg/L de Zn y 1 mg/L de Pb, alcanzando un pH final sin ajuste entre 2.2 y 2.4.[22]

A partir de estos antecedentes, la formulación utilizada en la presente investigación fue diseñada para representar un drenaje ácido sintético de alta carga metálica, considerando los amplios rangos de Fe, Cu y Zn reportados para drenajes mineros ácidos y metodologías previamente empleadas para la preparación de soluciones sintéticas mediante la adición controlada de sales metálicas. Para ello, se utilizaron 5,4 g/L de $FeCl_3$, 2,0 g/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 4,4 g/L de $ZnCl_2$ y 0,3 g/L de $PbCl_2$. Esta formulación no pretende reproducir la composición de una faena específica, sino establecer una condición experimental controlada para evaluar la capacidad neutralizante y de remoción metálica del relave calcáreo.

2.3 Tecnologías de tratamiento de DA

2.3.1 Tratamientos activos

a) Neutralización química

La neutralización química es uno de los tratamientos activos más utilizados para aguas ácidas. Consiste en adicionar un reactivo alcalino, como cal hidratada [$Ca(OH)_2$], cal viva, carbonato de calcio o NaOH, con el objetivo de aumentar el pH del DA y favorecer la precipitación de metales disueltos tal como se observa en Figura 3.

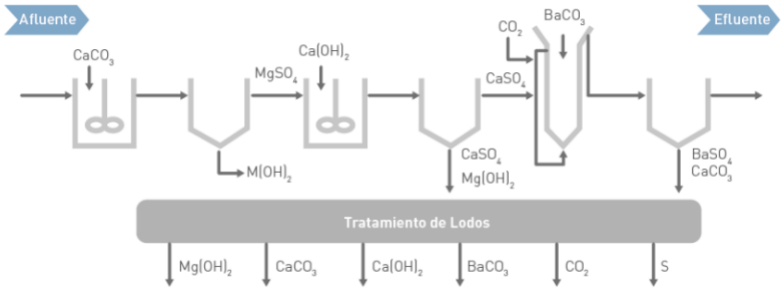


Figura 3. neutralización con cal drenaje ácido de mina esquema[23]

Este tratamiento se basa en el consumo de protones libres presentes en el DA mediante la incorporación de especies alcalinas. Al aumentar el pH, disminuye la solubilidad de muchos metales disueltos, favoreciendo su precipitación como hidróxidos, oxihidróxidos, carbonatos o sales básicas. Por ejemplo, Fe^{3+} puede precipitar como $Fe(OH)_3$, mientras que Al^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} y Pb^{2+} también forman fases sólidas dependiendo del pH alcanzado y de la química específica de cada metal, por lo que la precipitación no ocurre simultáneamente para todas las especies. La neutralización no solo reduce la acidez, sino que también transforma especies metálicas solubles en sólidos separables mediante sedimentación o filtración. Sin embargo, el principal problema de esta tecnología es la generación de lodos con alto contenido metálico, los cuales requieren manejo, espesamiento y disposición segura.[23]

En Chile, la neutralización con cal se ha evaluado para el tratamiento de aguas ácidas en operaciones mineras de gran escala, como la División El Teniente de Codelco. En sectores subterráneos, como el Adit 71, esta alternativa resulta adecuada para DA con alta acidez y caudales elevados, ya que permite un aumento rápido y controlado del pH.[24]

b) Tecnologías de membranas e intercambio iónico

Las tecnologías de membranas, como nanofiltración u ósmosis inversa, y los sistemas de intercambio iónico se consideran tratamientos activos avanzados. Su aplicación se orienta a la remoción selectiva de iones disueltos, recuperación de agua de alta calidad o concentración de contaminantes en una corriente secundaria.

Este proceso no se basa principalmente en precipitar metales, sino en separarlos físicamente o intercambiarlos químicamente desde la fase acuosa, tal como se observa en la Figura 4. En membranas, el agua atraviesa una barrera semipermeable mientras que los iones son retenidos según su tamaño, carga, presión aplicada e interacción con la superficie de la membrana. En intercambio iónico, los metales disueltos reemplazan iones previamente fijados en una resina, quedando retenidos

en la fase sólida. Estas tecnologías pueden alcanzar altos niveles de remoción, pero requieren pretratamiento para evitar incrustaciones, ensuciamiento o saturación. En DA, su aplicación puede verse limitada por la alta acidez, alta conductividad, presencia de sulfatos y elevada carga metálica, por lo que normalmente se utilizan después de una etapa previa de neutralización o remoción gruesa de metales.[23] En Chile, las tecnologías de membranas aplicadas al DA se han abordado principalmente a nivel de investigación. Un ejemplo es el estudio desarrollado en la Universidad de Chile sobre recuperación de agua desde drenaje ácido de mina mediante destilación por membrana, enfocado en soluciones con alta carga de metales y sulfatos. Esta alternativa permite obtener agua de mejor calidad y concentrar los contaminantes en una corriente residual, aunque su uso industrial en DA aún no es masivo.[25]



Figura 4. Esquema conceptual del tratamiento avanzado de DA mediante membranas e intercambio iónico.[23]

2.3.2 Tratamientos pasivos

a) Drenes anóxicos de caliza

Los drenes anóxicos de caliza son sistemas pasivos donde el DAR circula a través de un lecho de caliza en condiciones de baja disponibilidad de oxígeno. Su objetivo principal es aportar alcalinidad mediante la disolución de $CaCO_3$, sin favorecer la precipitación temprana de hidróxidos de hierro dentro del lecho, tal como se observa en la Figura 5.[23]

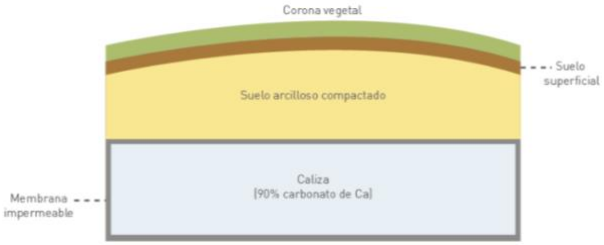


Figura 5. Esquema conceptual de un dren anóxico de caliza para el tratamiento de DAR.[23]

El dren anóxico de caliza funciona mediante la disolución de carbonato de calcio en contacto con el agua ácida. Cuando el DA atraviesa el lecho de caliza, los protones reaccionan con el $CaCO_3$, liberando Ca^{2+} y especies bicarbonato, lo que incrementa la alcalinidad del sistema. La condición anóxica es importante porque evita o retrasa la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} dentro del dren. Si el Fe^{3+} precipita dentro del lecho como $Fe(OH)_3$, puede recubrir la caliza y disminuir su reactividad, fenómeno conocido como armoring o pasivación superficial. Por ello, estos sistemas son más eficientes cuando el agua presenta bajo contenido de oxígeno disuelto, bajo Fe^{3+} y baja concentración de aluminio.[23] Un ejemplo ampliamente reportado de ALD corresponde a faenas mineras de carbón en Pensilvania, Estados Unidos, donde se han utilizado zanjas enterradas rellenas con caliza para interceptar drenajes ácidos y aumentar su alcalinidad. Estos sistemas operan en condiciones anóxicas,

favoreciendo la disolución de $CaCO_3$ y la generación de bicarbonato, aunque su eficiencia depende de que el agua tenga bajo oxígeno disuelto, Fe^{3+} y Al.[26]

b) Humedales construidos anaeróbico

Los humedales construidos aerobios son sistemas pasivos poco profundos, con presencia de oxígeno, plantas, sedimentos y zonas de baja velocidad de flujo, en la Figura 6 se ilustra. Se utilizan principalmente para tratar aguas con acidez moderada y presencia de metales que pueden oxidarse y precipitar bajo condiciones aeróbicas.

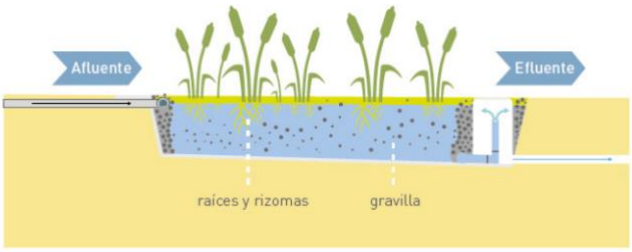


Figura 6. Esquema conceptual de un humedal construido anaerobio para el tratamiento de DA.[23]

Estos sistemas se basan en la actividad de bacterias sulfato-reductoras, que utilizan materia orgánica como fuente de sulfuros. El sulfuro generado puede reaccionar con metales disueltos, como Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} o Cd^{2+}, formando sulfuros metálicos de muy baja solubilidad. Además, la reducción bacteriana de sulfato puede producir alcalinidad, contribuyendo al aumento del pH. Paralelamente, la materia orgánica puede adsorber metales y favorecer la generación de microambientes reductores. La limitación principal es que estos sistemas requieren tiempos de residencia largos, control de la permeabilidad y disponibilidad sostenida de materia orgánica.[23] El prototipo desarrollado por la Universidad de Chile y Antofagasta Minerals es relevante para este tipo de tratamiento porque incorpora un humedal construido subsuperficial para aguas ácidas con alto contenido de sulfato. Este tipo de configuración puede favorecer condiciones de menor oxígeno dentro del lecho, donde ocurren procesos de retención, adsorción, precipitación y actividad microbiana asociados al tratamiento pasivo de DA.[27]

c) Barreras reactivas permeables

Las barreras reactivas permeables, BRP, en la Figura 7 se observa que son sistemas pasivos o semi-pasivos donde una corriente contaminada fluye a través de un medio reactivo. Este medio puede estar compuesto por caliza, materia orgánica, hierro cero-valente, zeolitas, biocarbón, residuos alcalinos u otros materiales capaces de neutralizar acidez o retener metales.

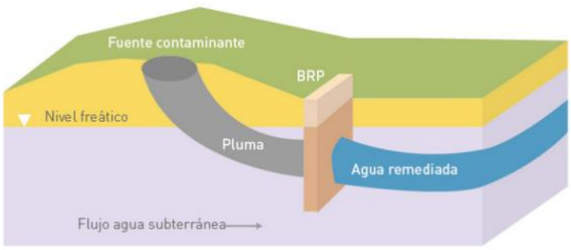


Figura 7. Esquema de BRP

En una BRP, el agua ácida atraviesa un material reactivo que modifica su composición química. Si el medio contiene carbonatos, se produce neutralización mediante disolución alcalina. Si contiene superficies minerales activas, materia orgánica o fases con alta área superficial, los metales pueden ser retenidos por adsorción, intercambio iónico, complejación superficial o precipitación. En algunos casos, la BRP también puede favorecer procesos reductores, generando precipitación de sulfuros metálicos. La eficiencia del sistema depende de la permeabilidad del medio, el tiempo de contacto, la granulometría, la reactividad del material,la estabilidad frente a la colmatación como de sus propiedades hidráulicas. Una ventaja importante es que puede operar con bajo requerimiento energético, aprovechando el flujo natural del agua.

2.3.3 Criterios de calidad para descarga y potencial reutilización de efluentes tratados.

La calidad del agua tratada puede evaluarse mediante distintos criterios normativos y técnicos, dependiendo de su destino final. En el caso de aguas provenientes de actividades mineras, resulta relevante considerar tanto normas asociadas a la descarga de efluentes como referencias vinculadas con su potencial reutilización.

A nivel internacional, las "Environmental, Health and Safety Guidelines for Mining" de la International Finance Corporation (IFC) establecen valores de referencia para efluentes mineros tratados. Estas directrices consideran parámetros como pH y concentración de metales, incluyendo Fe, Cu, Zn y Pb, y promueven además la reutilización y recirculación del agua en las operaciones mineras cuando sea técnicamente factible. [28]

En Chile, el D.S. N.º 90/2000 regula las descargas de residuos líquidos hacia aguas marinas y continentales superficiales. Esta normativa establece concentraciones máximas para diferentes contaminantes, incluyendo metales y otros parámetros fisicoquímicos. Por lo tanto, constituye una referencia para evaluar la calidad de un efluente previo a su eventual descarga, aunque no corresponde específicamente a una norma de calidad de agua de proceso.[29]

Por otra parte, la NCh 1333:1978 establece requisitos de calidad del agua para distintos usos, como riego, recreación y protección de la vida acuática. Si bien actualmente se encuentra identificada como una norma no vigente, sus valores pueden utilizarse como referencia técnica para comparar la calidad de aguas tratadas en función de su posible reutilización. [30]

Adicionalmente, la Organización Mundial de la Salud (OMS) establece valores guía para la calidad del agua destinada al consumo humano mediante las Guidelines for Drinking-water Quality. Estas directrices consideran concentraciones de elementos como Cu y Pb, con valores guía de 2.0 y 0.01 mg/L, respectivamente. Para Fe y Zn no se establecen valores guía basados en efectos sobre la salud; sin embargo, se identifican concentraciones de referencia de 0.3 y 3.0 mg/L, respectivamente, asociadas a posibles alteraciones en la aceptabilidad del agua. Asimismo, se consideran las concentraciones de Ca y Mg por su contribución a la dureza, aunque no se establecen límites individuales para estos elementos. [31]

Por otra parte, en Canadá, las Metal and Diamond Mining Effluent Regulations (SOR/2002-222), establecidas en el marco de la Fisheries Act, regulan las descargas de efluentes provenientes de explotaciones mineras metálicas y de diamantes. Esta normativa establece concentraciones medias mensuales máximas de 0.10 mg/L para Cu, 0.40 mg/L para Zn y 0.08 mg/L para Pb, para las categorías de minas. Además, considera un intervalo de pH de 6.0 a 9.5 y requisitos de toxicidad

aguda orientados a la protección de organismos acuáticos. Si bien no establece límites individuales para Ca y Mg, contempla el monitoreo de la dureza del agua como parte de la caracterización ambiental.[32]

Como se observa en la Tabla 2, los valores establecidos varían según el objetivo de cada referencia. Las directrices de IFC y el D.S. N.º90 están orientados principalmente al control de efluentes y descargas, mientras que la NCh 1333 establece criterios de calidad asociados a diferentes usos del agua. En consecuencia, estos valores permiten disponer de referencias comparativas para evaluar la calidad del agua obtenida después del tratamiento, sin establecer por sí mismos su aptitud para reutilización como agua de proceso.

Tabla 2. Valores de referencia de calidad de agua y efluentes considerados en la investigación.

Parámetro	IFC – Minería	D.S. N.º 90	NCh 1333 – Riego	OMS (2026)	SOR/2002-222
pH	6.0–9.0	6.0–8.5	5.5–9.0	—	6.0–9.5
Fe (mg/L)	2.0	5.0	5.0	0.3	—
Cu (mg/L)	0.3	1.0	0.2	2.0	0.10
Zn (mg/L)	0.5	3.0	2.0	3.0	0.40
Pb (mg/L)	0.2	0.05	5.0	0.01	0.08
Ca (mg/L)	—	—	—	—	—
Mg (mg/L)	—	—	—	—	—
Cloruros (mg/L)	—	400	200	250	—
Sulfatos (mg/L)	—	1000	250	—	—

2.4 GAP de investigación

2.4.1 Materiales carbonatados y residuos alcalinos para el tratamiento de drenajes ácidos

El uso de materiales carbonatados Ha sido ampliamente estudiado desde una perspectiva fundamental, Weyl [33] relacionó la disolución de la calcita con los fenómenos de transporte que ocurren en la interfase sólido-líquido, evidenciando la influencia de la difusión y del flujo de la solución sobre la transferencia de especies. Por lo tanto, el desempeño de un material carbonatado no depende únicamente de su capacidad química para neutralizar acidez, sino también de las condiciones bajo las cuales ocurre el contacto entre el sólido y la solución. La influencia del pH resulta

particularmente relevante en la remoción de especies metálicas. Fathy A. [34] evaluaron residuos provenientes de la minería de caliza, constituidos principalmente por calcita, y su producto calcinado rico en CaO para la remoción de Pb, Cu y Cd. Los autores estudiaron el efecto de la dosis de sólido, pH, concentración inicial y tiempo de contacto mediante ensayos batch, observando que la eficiencia de remoción presentó una marcada dependencia del pH. Para la caliza sin calcinar, las máximas eficiencias reportadas a pH 5 alcanzaron 96.6% para Pb, 75.7% para Cu y 69% para Cd. La Figura 8 muestra que, particularmente para Pb y Cu, la remoción disminuye considerablemente a condiciones de mayor acidez y aumenta conforme se incrementa el pH de la solución.

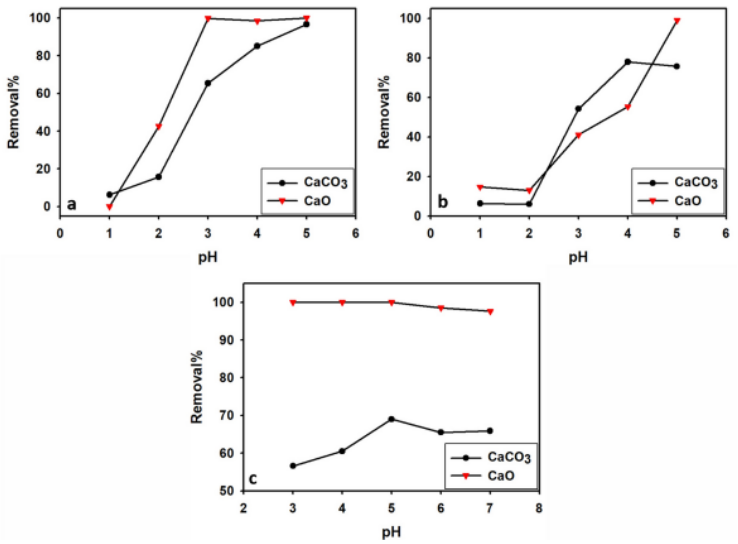


Figura 8. Influencia del pH sobre la remoción de metales mediante caliza ($CaCO_3$) y caliza calcinada (CaO): (a) Pb^{2+}, (b) Cu^{2+} y (c) Cd^{2}

Este comportamiento evidencia que el aumento de pH constituye una variable determinante en la disminución de la concentración de metales. No obstante, en el estudio de Fathy [34] las soluciones fueron acondicionadas previamente a valores definidos de pH para evaluar la remoción, por lo que el material no fue sometido exclusivamente a la necesidad de generar por sí mismo la alcalinidad requerida a partir de un medio inicialmente fuertemente ácido. Esta diferencia resulta relevante para el tratamiento de drenajes ácidos, donde la neutralización inicial y la posterior disminución de las concentraciones metálicas ocurren de manera acoplada. Además, el comportamiento observado en soluciones monometálicas no necesariamente representa aquel de un drenaje donde coexisten diferentes especies. Para estudiar esta condición, Fathy [34] evaluaron un sistema ternario compuesto por Pb, Cu y Cd. En presencia simultánea de los tres metales, las capacidades de remoción disminuyeron respecto de los ensayos monometálicos, evidenciando fenómenos de competencia. En el caso de la caliza, se observó una mayor afinidad por el plomo, seguida por el cadmio y el cobre, mientras que el material calcinado presentó una mayor afinidad por el plomo, seguido por el cobre y el cadmio.

2.4.2 Capacidad de carga de materiales carbonatados frente a metales

La capacidad de carga constituye un parámetro relevante para evaluar el desempeño de materiales reactivos frente a soluciones que contienen especies metálicas. Este parámetro, expresado

generalmente como q en mg de metal removido por g de material, relaciona la disminución de la concentración del contaminante en la fase acuosa con la masa de sólido utilizada. Sin embargo, en sistemas que emplean materiales carbonatados, este parámetro representa una capacidad aparente de remoción, debido a que pueden intervenir simultáneamente distintos mecanismos fisicoquímicos, como precipitación, coprecipitación, adsorción superficial e incorporación de metales en fases secundarias. Su magnitud depende de las condiciones experimentales, incluyendo la concentración inicial, la relación S/L, el pH, el tiempo de contacto y la coexistencia de otras especies iónicas. Por esta razón, los valores reportados por distintos autores deben compararse considerando las condiciones bajo las cuales fueron determinados y los posibles mecanismos involucrados en la remoción.

Yin et al. [35] evaluaron una caliza de alto contenido de calcio para la remoción de Fe^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+} y Cu^{2+} desde soluciones representativas de agua ácida de mina. Los experimentos se desarrollaron mediante ensayos batch con una relación sólido/líquido de 100 g/L, un tiempo de contacto de 6 h y agitación a 180 rpm. Los autores evaluaron sistemas monometálicos y competitivos y ajustaron los resultados mediante modelos de isotermas. Para la caliza se reportaron capacidades máximas de 5.747 mg/g para Fe^{2+}, 3.184 mg/g para Zn^{2+}, 2.786 mg/g para Cu^{2+} y 1.887 mg/g para Mn^{2+}. La coexistencia de las especies metálicas disminuyó su retención respecto de los sistemas individuales, evidenciando competencia entre los iones presentes en solución.[35]

Por otra parte, Merrikhpour y Jalali [36] evaluaron un lodo residual industrial como material adsorbente para la remoción de Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+} y Zn^{2+} mediante ensayos batch. Los autores estudiaron el efecto del pH, dosis de adsorbente, concentración inicial y tiempo de contacto, observando máximas remociones a pH mayores a 3. Bajo las condiciones óptimas evaluadas, reportaron capacidades de adsorción de 121.2 mg/g para Cd^{2+}, 1067.8 mg/g para Cu^{2+}, 566.4 mg/g para Pb^{2+} y 534.2 mg/g para Zn^{2+}. Asimismo, las curvas de sorción presentaron un ajuste satisfactorio a los modelos de Langmuir y Freundlich. No obstante, debido a que las capacidades reportadas corresponden a condiciones experimentales optimizadas, su comparación con otros materiales debe considerar las diferencias en concentración inicial, dosis de sólido, pH y tiempo de contacto. [36]

Fathy et al. [34] evaluaron un residuo proveniente de minería de caliza, constituido principalmente por calcita, para la remoción de Pb^{2+}, Cu^{2+} y Cd^{2+} mediante ensayos batch. Los autores determinaron la capacidad de carga experimental utilizando la relación de la Ecuación 11. Donde q corresponderá a la capacidad de carga del relave (mg/g), C_i y C_f a las concentraciones inicial y final del metal (mg/L), respectivamente, V al volumen de DA utilizado en el ensayo (L) y m a la masa de relave empleada (g).

$$q = \frac{\left(C_i - C_f\right) * V}{m} \tag{10}$$

equivalente a la utilizada habitualmente para expresar la masa de metal removida por unidad de masa de sólido. Los experimentos consideraron variaciones de dosis de adsorbente, pH, concentración inicial y tiempo de contacto. Para el residuo de caliza sin calcinar, las capacidades experimentales reportadas alcanzaron valores máximos de aproximadamente 350 mg/g para Pb^{2+}, 137.5 mg/g para Cu^{2+} y 1.5 mg/g para Cd^{2+} dentro del intervalo de concentraciones estudiado. [34] Las diferencias entre las capacidades obtenidas para cada metal deben interpretarse considerando las condiciones particulares del ensayo. Fathy et al. [34] emplearon dosis de sólido diferentes según la especie

metálica, correspondientes aproximadamente a 2 g/L para Pb, 0.8 g/L para Cu y 32 g/L para Cd, con un pH de 5 y tiempos de contacto cercanos a 30 min. Asimismo, las mayores eficiencias de remoción para la caliza alcanzaron 96.6 % para Pb, 75.7 % para Cu y 69 % para Cd a pH 5. Por lo tanto, los valores de q obtenidos representan el comportamiento del material bajo condiciones de baja relación sólido/líquido para Pb y Cu, y no una capacidad intrínseca independiente de las condiciones experimentales. El mismo estudio evaluó además un sistema ternario compuesto por Pb^{2+}, Cu^{2+} y Cd^{2+}. En presencia simultánea de los tres metales, las capacidades de remoción disminuyeron respecto de los sistemas monometálicos, evidenciando competencia entre las especies presentes en solución. Para la caliza, el orden de afinidad reportado fue $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+}$ [34] . Este comportamiento confirma la necesidad de diferenciar entre resultados obtenidos en soluciones monometálicas y aquellos desarrollados en matrices polimetálicas.

Farmaki et al. [37] estudiaron relaves de caliza y dolomita para la retención de Cd, Cu, Pb y Zn, evaluando soluciones monometálicas y competitivas, distintas fracciones granulométricas y tiempos de contacto. Para una fracción comprendida entre 315 μm y 1 mm, las capacidades obtenidas para relave de caliza en solución competitiva fueron aproximadamente 0.030 mg/g para Cd, 0.60 mg/g para Cu, 0.025 mg/g para Pb y 0.52 mg/g para Zn [37] . La presencia simultánea de diferentes especies metálicas modificó la capacidad de retención, particularmente para Cd y Zn.

Los principales antecedentes cuantitativos se resumen en la Tabla 3, las capacidades de carga reportadas son para materiales carbonatados utilizados en la remoción de metales desde soluciones acuosas. Los valores no representan necesariamente condiciones experimentales equivalentes y deben interpretarse considerando la concentración inicial, relación sólido/líquido, pH, tiempo de contacto, presencia de otras especies y metodología empleada para determinar q.

Tabla 3. Capacidades de carga reportadas para materiales carbonatados utilizados en la remoción de metales desde soluciones acuosas.[35] [31] [38] [37]

Estudio	Material	Metal	q, mg/g
Yin et al.	Caliza rica en Ca	Fe	5.747
		Cu	2.786
		Zn	3.184
Merrikhpour y Jalali	Lodo calcítico	Cd	121.2
		Cu	1067.8
		Pb	566.4
		Zn	534.2
Fathy et al.	Residuo calcáreo, $CaCO_3$	Cu	62.5–137.5
		Pb	230–350
		Cd	0.6–1.5
Farmaki et al.	Relave de caliza	Cu	0.60
		Zn	0.52
		Pb	0.025
		Cd	0.030

2.4.3 Valorización de residuos calcáreos

El interés por reemplazar materiales comerciales por residuos ricos en fases carbonatadas ha aumentado debido a la posibilidad de combinar el tratamiento de aguas contaminadas con estrategias de valorización de residuos. Merrikhpour y Jalali [36], por ejemplo, evaluaron un lodo residual rico en calcita para la remoción de Cd, Cu, Pb y Zn desde soluciones acuosas. Los resultados demostraron elevadas capacidades de retención de metales, respaldando el potencial de residuos calcáreos como materiales reactivos de bajo costo. Sin embargo, el estudio se desarrolló principalmente en sistemas batch y bajo condiciones controladas, por lo que sus resultados no permiten establecer directamente el comportamiento del residuo cuando se utiliza como medio reactivo en condiciones de flujo.

Más recientemente, Fathy [34] evaluaron específicamente un residuo generado por la minería de caliza, lo que constituye un antecedente particularmente cercano a la valorización estudiada en la presente investigación. El material fue caracterizado, identificando calcita como fase mineral predominante. Los resultados demostraron elevadas eficiencias para Pb y Cu y una respuesta menor para Cd, además, la presencia simultánea de diferentes especies metálicas produjo competencia por los mecanismos de remoción disponibles. Estos antecedentes muestran que un residuo carbonatado puede desempeñarse efectivamente como material para disminuir concentraciones metálicas. Sin embargo, los ensayos fueron desarrollados principalmente a pH 5, durante tiempos de contacto reducidos y en configuración batch, sin evaluar las restricciones hidráulicas derivadas de utilizar el material en un sistema continuo.

La valorización de residuos minerales como medios reactivos requiere además verificar que el material no libere especies potencialmente indeseadas durante el tratamiento.

2.4.4 Sistemas de tratamiento en flujo con materiales calcáreos

La transición desde ensayos batch hacia sistemas continuos constituye una etapa crítica para evaluar la aplicabilidad de un material reactivo. En un sistema batch, las partículas se encuentran suspendidas y sometidas a agitación, favoreciendo el contacto sólido-líquido. En cambio, en un lecho fijo, la solución debe atravesar los espacios porosos existentes entre las partículas, por lo que la granulometría, el empaquetamiento, la porosidad y la estabilidad física del material adquieren una importancia adicional.

En este contexto, se han desarrollado configuraciones experimentales que combinan residuos minerales con materiales de soporte para favorecer simultáneamente la reactividad química y el paso de la solución. Pardavé [39] se evaluaron cinco configuraciones de filtros constituidas por diferentes proporciones de grava, arena, zeolita, cal, carbón activado, relave y pellets de relave, como se presenta en la Figura 9. La utilización de múltiples materiales permite modificar las propiedades físicas y químicas del medio filtrante, sin embargo, también dificulta establecer de manera aislada la contribución específica del relave a la neutralización observada.

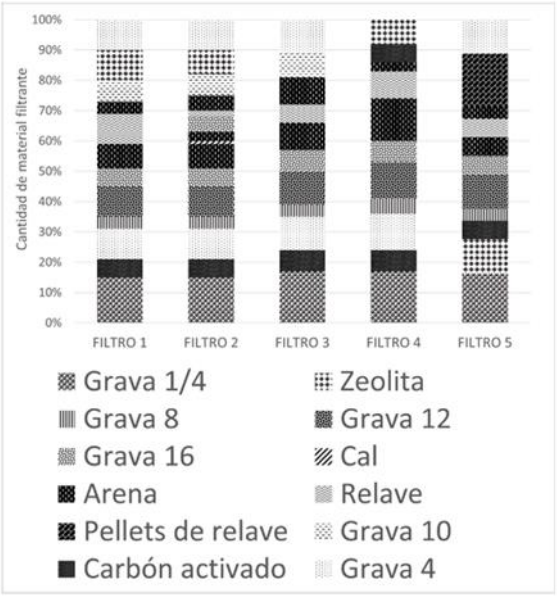


Figura 9. Composición porcentual de los materiales empleados en las diferentes configuraciones de filtros[39]

Los filtros fueron evaluados mediante configuraciones de filtración al vacío y por gravedad, tal como se presenta en la Figura 10. Estos sistemas permiten evaluar el comportamiento del material bajo condiciones de flujo, donde el desempeño depende no solo de su reactividad química, sino también de propiedades hidráulicas como la porosidad, permeabilidad y tiempo de residencia. Además, la migración de finos y la precipitación de fases secundarias pueden reducir progresivamente la permeabilidad y favorecer la colmatación del lecho, limitando la eficiencia del tratamiento.

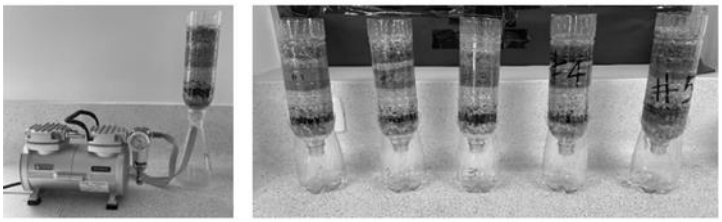


Figura 10. Configuraciones experimentales utilizadas para el tratamiento de soluciones mediante (a) filtración al vacío y (b) filtración por gravedad[39]

Los resultados muestran que las diferentes configuraciones permitieron obtener efluentes con valores de pH mayoritariamente comprendidos aproximadamente entre 6 y 8 durante el periodo de operación, aunque se observaron fluctuaciones temporales y diferencias entre los filtros, como se presenta en la Figura 11. Este antecedente demuestra la posibilidad de incorporar relaves dentro de sistemas de tratamiento en flujo, sin embargo, debido a que los filtros contienen simultáneamente cal, zeolita, carbón activado, arena, grava y relave, el aumento de pH no puede atribuirse exclusivamente a este último.

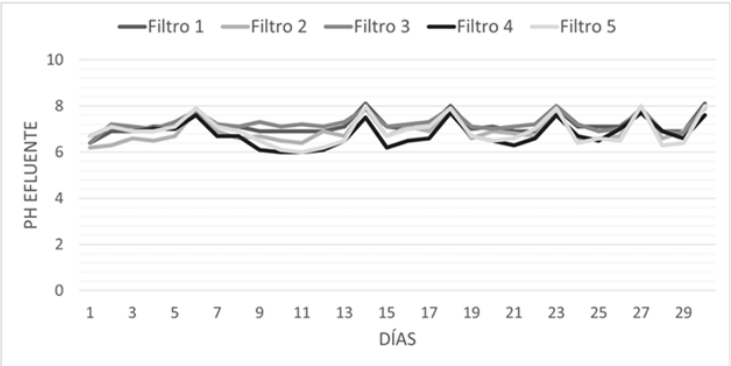


Figura 11. Evolución del pH del efluente para las diferentes configuraciones de filtros durante el periodo de operación.[39]

2.5 Análisis de los antecedentes

La comparación entre los estudios evidencia diferencias importantes en las condiciones experimentales utilizadas. Una parte de los antecedentes emplea caliza de elevada pureza, $CaCO_3$ seleccionado o soluciones cuyo pH ha sido previamente acondicionado, mientras que otros estudios utilizan residuos calcáreos bajo condiciones batch [35], [36], [37], [38]. En consecuencia, los valores de eficiencia de remoción y capacidad de carga reportados no son directamente comparables, debido a las diferencias en la naturaleza del material, concentración inicial, dosis de sólido y composición de la solución. Asimismo, los estudios desarrollados con soluciones monometálicas no reproducen completamente la competencia entre especies que puede presentarse en un drenaje ácido polimetálico.
Otra brecha de investigación se relaciona con la transición desde sistemas batch hacia condiciones de flujo. Los ensayos batch permiten evaluar la interacción sólido-líquido bajo condiciones de mezcla y contacto controlado, pero no incorporan variables hidráulicas propias de un medio poroso. En sistemas de percolación, factores como la granulometría, porosidad, permeabilidad, tiempo de residencia hidráulico, migración de partículas finas y formación de precipitados pueden modificar significativamente el desempeño del material. Algunos estudios en flujo han utilizado configuraciones compuestas por diferentes materiales reactivos y de soporte, tales como caliza, zeolita, carbón activado, arena, grava o residuos minerales [39], lo que dificulta aislar la contribución del relave calcáreo al proceso de neutralización y remoción metálica.
En consecuencia, se identifica una brecha relacionada con la evaluación de un relave calcáreo industrial como material reactivo, considerando tanto su capacidad química de neutralización y remoción de metales como su comportamiento bajo condiciones de percolación. Si bien existen antecedentes sobre calizas, residuos calcíticos y relaves carbonatados, son más limitados los estudios que integran la caracterización del residuo, la determinación de su capacidad de carga frente a una solución polimetálica inicialmente ácida y su posterior evaluación como medio reactivo en un sistema de flujo.
La presente tesis aborda esta brecha mediante el estudio de un relave calcáreo proveniente de la Planta Cerro Blanco de Polpaico. En una primera etapa, el material es caracterizado química y mineralógicamente con el propósito de determinar las propiedades asociadas a su potencial neutralizante. Luego, mediante ensayos batch, se evalúa su capacidad para neutralizar una solución sintética representativa de drenaje ácido y disminuir las concentraciones de Fe, Cu, Zn y Pb. Finalmente, el material es evaluado en sistemas de percolación en columna, incorporando variables

químicas e hidráulicas que permiten analizar su desempeño bajo condiciones de flujo. Es por esto que esta investigación busca vincular la reactividad química del relave con su comportamiento como medio reactivo en columna, generando antecedentes experimentales para evaluar su potencial de valorización como material neutralizante dentro de un enfoque de economía circular aplicada a la minería.

Capítulo 3: Metodología

3.1 Caracterización química, mineralógica y fisicoquímica del relave calcáreo

3.1.1 Obtención y preparación de la muestra

El relave calcáreo que se utilizara en esta tesis fue obtenido desde la Planta Cerro Blanco de Polpaico. Una vez que sea recibido en laboratorio, el material fue sometido a un procedimiento de homogenización y cuarteo con el fin de obtener muestras representativas para su posterior caracterización y utilización en los ensayos experimentales. El procedimiento detallado de homogenización y cuarteo se presenta en el Anexo 1.

3.1.2 Caracterización química

La caracterización química del relave calcáreo se lleva a cabo mediante espectrometría de absorción atómica (AAS), utilizadas de manera complementaria para evaluar la composición elemental del material. Esta técnica permite evaluar la composición elemental de la muestra sólida y reconocer los principales elementos presentes en el relave. Complementariamente, una fracción representativa del material se somete a digestión ácida para solubilizar los elementos de interés presentes en la matriz sólida. La solución obtenida se analiza mediante espectrometría de absorción atómica para la cuantificación de Ca, Mg, Fe, Cu, y Na.

3.1.3 Caracterización mineralógica mediante espectroscopía Raman

La caracterización mineralógica del relave calcáreo se realiza mediante espectroscopía Raman. El análisis se efectuó en un intervalo espectral de 1400 a 100 cm^{-1} y un tiempo de adquisición de 300 s por medición. Para cada muestra se realizan tres mediciones en puntos diferentes, con el fin de obtener una representación más adecuada de la heterogeneidad mineralógica del material. En cada punto seleccionado, el equipo adquiere el espectro correspondiente, el cual se visualiza mediante el software, como intensidad en función del desplazamiento Raman, expresado en cm^{-1}. Posteriormente, se registraron las posiciones de las principales bandas observadas en cada espectro y se compararon con valores de referencia reportados en la literatura y bases de datos mineralógicas, con el propósito de identificar las principales fases presentes en el relave calcáreo.

3.1.4 Caracterización física del relave calcáreo

La caracterización física del relave calcáreo consideró la determinación del contenido de humedad, densidad aparente, densidad compactada y distribución granulométrica, incluyendo la determinación del tamaño P80.. El contenido de humedad se determinó mediante un procedimiento gravimétrico basado en la diferencia de masa de la muestra antes y después del secado. Por otra parte, las densidades aparente y compactada se determinaron a partir de la relación entre la masa del material y el volumen ocupado bajo condiciones sin compactación y compactadas, respectivamente. La

distribución granulométrica se determinó mediante análisis por tamizado, a partir del cual se obtuvo el porcentaje pasante acumulado en función del tamaño de partícula. Con estos resultados se determinó el P80, correspondiente al tamaño de partícula bajo el cual se encuentra el 80% en masa del material. Los procedimientos experimentales empleados para la determinación del contenido de humedad, densidad aparente, densidad compactada y distribución granulométrica se presentan en el Anexo 2.

3.2 Evaluación experimental de la capacidad de carga y remoción de metales

3.2.1 Preparación y caracterización del drenaje ácido

Para los ensayos experimentales se preparó una solución sintética de drenaje ácido (DA), con el fin de reproducir condiciones de elevada acidez y presencia de metales disueltos. Como fuentes de Fe, Cu, Zn y Pb se utilizan reactivos comerciales correspondientes a cloruro férrico ($FeCl_3$, ≥98.0 %), sulfato de cobre pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$, ≥98.0 %), cloruro de zinc ($ZnCl_2$, ≥97.0 %) y cloruro de plomo (II) ($PbCl_2$, ≥98.0 %), respectivamente. Todas las soluciones se preparan utilizando agua desionizada. Debido a la menor solubilidad del $PbCl_2$, este reactivo se disuelve previamente en agua desionizada caliente. Posteriormente, la solución de DA se prepara mediante la incorporación secuencial de sulfato de cobre, cloruro de zinc, la solución de cloruro de plomo previamente preparada y, finalmente, cloruro férrico. Las concentraciones nominales utilizadas corresponden a 2.0 g/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 4.4 g/L de $ZnCl_2$, 0.3 g/L de $PbCl_2$ y 5.4 g/L de $FeCl_3$. Previo a cada ensayo, la solución se caracterizó mediante la medición de pH y conductividad eléctrica, utilizando sensores previamente calibrados de acuerdo con el procedimiento establecido por el laboratorio. Asimismo, se extrajo una alícuota representativa de la solución inicial para determinar las concentraciones de Fe, Cu, Zn y Pb mediante espectrometría de absorción atómica. Estas concentraciones se utilizaron como condición inicial de referencia para los cálculos posteriores de eficiencia de remoción y capacidad de carga del relave. La caracterización de la solución sintética se complementó mediante una simulación geoquímica realizada en PHREEQC, empleando la base de datos phreeqc. Para la simulación se consideraron la composición química del DA, un pH de 1.39 y una temperatura de 25°C. A partir del modelo se obtuvo la conductividad, incluyendo la densidad estimada de la solución y, cuando corresponda, parámetros de especiación e índices de saturación relevantes para la interpretación del sistema. Las condiciones de entrada y los resultados de la simulación se presentan en el Anexo 3. Posteriormente, se realizó un segundo ensayo utilizando una concentración inicial aproximadamente dos veces superior, con el objetivo de incrementar la carga metálica disponible y evaluar la respuesta del material frente a condiciones de mayor exigencia.

3.2.2 Diseño y procedimiento de los ensayos de contacto sólido–líquido

Los ensayos de contacto sólido–líquido se realizaron con el fin de evaluar la respuesta del relave calcáreo frente al drenaje ácido sintético bajo condiciones controladas. Para cada ensayo se utilizaron 15 g de relave calcáreo y 150 mL de DA, correspondientes a una relación sólido/líquido. La mezcla se agregó en un vaso de precipitado de 250 mL y se mantuvo bajo agitación constante a 200 rpm, a temperatura ambiente, durante un tiempo total de contacto de 5 h. Durante el contacto entre el relave

y el DA se monitoreará la evolución del pH y la conductividad. Las mediciones se realizarán al inicio del ensayo y posteriormente a los 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h y 5 h, con el fin de seguir la respuesta temporal del material frente al medio ácido.
Una vez completadas las 5 h de contacto, se procedió a la separación de las fases sólida y líquida mediante filtración. El efluente obtenido se conservó para su posterior caracterización y determinación de las concentraciones metálicas, mientras que la fracción sólida recuperada se acondicionará para su posterior análisis mediante espectroscopía Raman. Asimismo, durante el ensayo se registrarán observaciones cualitativas asociadas a cambios de color, clarificación de la solución y eventual formación visible de precipitados.

3.2.3 Caracterización de las fases líquida luego del ensayo de contacto

Una vez finalizado el ensayo de contacto sólido–líquido y realizada la separación mediante filtración, la fase líquida obtenida se caracterizó mediante la determinación de pH, conductividad y concentración de especies metálicas disueltas. Las mediciones de pH y conductividad se realizaron utilizando los sensores previamente calibrados de acuerdo con los procedimientos establecidos por el laboratorio. La concentración de Fe, Cu, Zn, Pb, Ca y Mg se determinó mediante espectrometría de absorción atómica utilizando un equipo PerkinElmer PinAAcle 900F Flame. Las concentraciones determinadas en el efluente, fueron posteriormente comparadas con las concentraciones iniciales del DA sintético, permitiendo evaluar la variación de cada elemento después del contacto con el relave calcáreo y se efectuaron los cálculos de eficiencia de remoción y capacidad de carga.

3.2.4 Evaluación de la remoción y capacidad de carga

A partir de las concentraciones de Fe, Cu, Zn y Pb determinadas antes y después del ensayo de contacto sólido–líquido, se evaluará la eficiencia de remoción de cada metal. Para los ensayos realizados por duplicado se utilizará la concentración final promedio obtenida entre ambas réplicas. La eficiencia de remoción se calculará mediante la Ecuación 11.

$$\%R = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} * 100 \qquad (11)$$

donde %R corresponderá a la eficiencia de remoción del metal (%), C_i a la concentración inicial del metal en el DA sintético y C_f a la concentración final determinada después del contacto con el relave calcáreo. Se determinará también la capacidad de carga del relave para cada metal, definida como la masa de metal removida desde la solución por unidad de masa de relave utilizada. Este parámetro permitirá relacionar la disminución de la concentración metálica con el volumen de DAR tratado y la masa de material empleada en el ensayo. La capacidad de carga se calculará mediante la Ecuación 10, utilizando las concentraciones iniciales y finales determinadas mediante absorción atómica, el de DAR tratado y la masa de relave empleada.

3.3 Evaluación del relave calcáreo en sistemas de percolación

3.3.1 Diseño, preparación y operación de las columnas de percolación

Para evaluar el comportamiento del relave calcáreo bajo condiciones de flujo, se utilizarán columnas de percolación construidas a partir de jeringas de 60 mL, dispuestas verticalmente y operadas mediante flujo descendente. Como materiales de relleno se utilizarán relave calcáreo y cuarzo. Para la presentación y análisis de los resultados, se considerarán cuatro configuraciones experimentales, denominadas C1, C2, C3 y C4, cada una representativa de una disposición específica del lecho. La columna C1 estará constituida exclusivamente por una capa de relave calcáreo de 60 mm. En la columna C2 se dispondrá una capa de relave de 30 mm entre dos capas de cuarzo de 10 mm. La columna C3 estará conformada por dos capas de relave de 30 mm, separadas e intercaladas con capas de cuarzo de 10 mm. Finalmente, la columna C4 contendrá tres capas de relave de 30 mm, intercaladas con capas de cuarzo de 10 mm, tal como se observa en la Figura 11. Para las configuraciones C3 y C4 se unirán dos jeringas con el propósito de mantener la continuidad del lecho a lo largo de toda la columna.

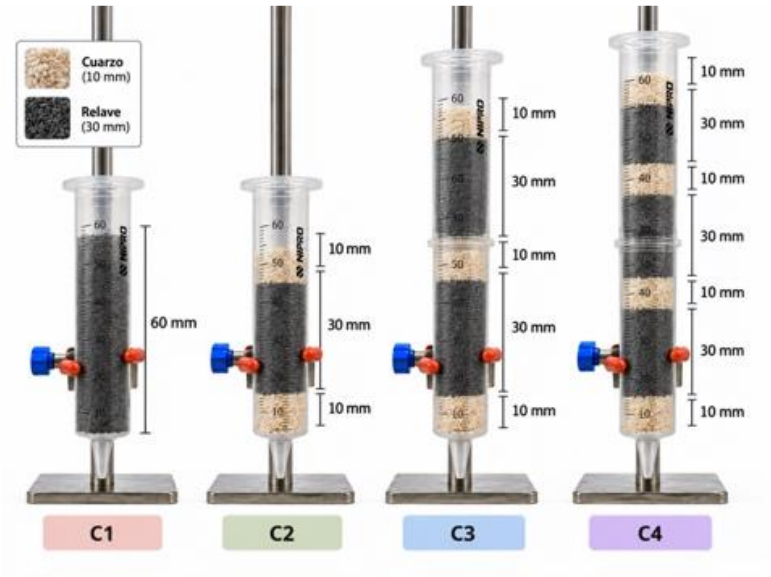


Figura 12. Configuración de las columnas de percolación utilizadas en los ensayos experimentales.

Una vez conformado el lecho, el DA sintético se alimentó directamente desde la parte superior de la columna, permitiendo su percolación a través del material mediante flujo vertical descendente de 0.001 mL/min. El efluente se recolecto desde la salida inferior, registrándose para cada muestra el volumen acumulado y el tiempo transcurrido desde el inicio del ensayo. Las muestras obtenidas se utilizaron posteriormente para la evaluación del comportamiento fisicoquímico e hidráulico del sistema.

3.3.2 Monitoreo y caracterización del efluente

Durante los ensayos de percolación, para cada muestra de efluente recolectada se registró el tiempo transcurrido, volumen acumulado, pH, conductividad eléctrica y potencial de oxidación-reducción

(ORP), con el fin de evaluar la evolución de las condiciones fisicoquímicas del sistema durante el tratamiento del DA. Las mediciones se realizaron utilizando sensores PASCO previamente calibrados de acuerdo con los procedimientos establecidos por el laboratorio: sensor de pH PASCO PS-2573, sensor de conductividad PASCO PS-2195 y sensor de ORP PASCO. Las muestras seleccionadas de efluente se analizarán posteriormente mediante espectrometría de absorción atómica, utilizando un equipo PerkinElmer PinAAcle 900F Flame, para determinar las concentraciones de Fe, Cu, Zn, Pb, Ca y Mg. Cuando sea necesario, las muestras se diluirán para ajustar sus concentraciones al intervalo lineal de medición del equipo.

Capítulo 4: Resultados y análisis

4.1 Caracterización del relave calcáreo

4.1.1 Caracterización química

La composición química del relave calcáreo, determinada mediante digestión ácida y AAS, se presenta en la Tabla 4. El elemento mayoritario correspondió al calcio, con un contenido de 26.72%, seguido por Mg con 1.19%, Fe con 0.87% y Na con 0.084%. El elemento que más predominancia tiene es Ca, siendo el principal antecedente químico asociado al potencial neutralizante del material, debido a que este elemento puede encontrarse formando fases carbonatadas, particularmente calcita ($CaCO_3$), cuya disolución constituye uno de los principales mecanismos de generación de alcalinidad.

Tabla 4. Composición química del relave calcáreo de Polpaico

Elemento	Contenido, %
Ca	26.72
Mg	1.19
Fe	0.87
Na	0.084

A partir del contenido total de Ca se estimó el contenido equivalente de $CaCO_3$, considerando la relación estequiométrica entre ambos componentes. Dado que el Ca representa aproximadamente el 40.04% de la masa del $CaCO_3$ puro, el contenido de 26.72% de Ca obtenido experimentalmente corresponde a aproximadamente 66.7% de $CaCO_3$ equivalente. El desarrollo detallado del cálculo se presenta en el Anexo 5. Este resultado presenta una similitud con materiales calcáreos reportados en la literatura. Meza et al. [40] caracterizaron una caliza natural mediante digestión ácida e ICP-OES, obteniendo contenidos de 23.4% de Ca, 0.7% de Mg y 0.5% de Al. Adicionalmente, mediante difracción de rayos X y análisis cuantitativo Rietveld determinaron que la caliza estaba constituida por aproximadamente 69% de calcita ($CaCO_3$) y 26% de cuarzo (SiO_2). En comparación, el relave calcáreo estudiado presentó un contenido de Ca de 26.72%, ligeramente superior al informado para dicha caliza, mientras que el contenido equivalente de $CaCO_3$ calculado, de 66.7%, se encuentra en un orden de magnitud similar al contenido de calcita reportado por los autores. Sin embargo, esta comparación debe interpretarse considerando que el 66.7% corresponde a un contenido equivalente de $CaCO_3$ calculado a partir del Ca total, y no a una determinación mineralógica cuantitativa de calcita. Parte del Ca podría encontrarse asociada a otras fases minerales. La presencia de calcita en el relave será evaluada complementariamente mediante espectroscopía Raman en la Sección 4.1.2.

4.1.2 Caracterización mineralógica mediante Raman

La caracterización mineralógica mediante espectroscopía Raman permitió identificar las principales fases presentes en el relave calcáreo. En la Figura 13 se presentan los espectros obtenidos para cuatro mediciones realizadas sobre el material sin tratamiento. En ellos se reconocieron bandas cercanas a 154, 278, 711 y 1080 cm^{-1}, asociadas a la calcita. Estas posiciones concuerdan con las reportadas por

Kim et al.[41] , Alves et al. [42] y Urmos et al.[43] , quienes identifican como característica de la calcita una banda intensa próxima a 1085 cm^{-1}, correspondiente al estiramiento simétrico del ion carbonato, además de señales de menor intensidad alrededor de 280 y 710 cm^{-1}.
Asimismo, se identificó una señal cercana a 462 cm^{-1}, atribuida a α-cuarzo, en concordancia con Asell y Nicol [44] , quienes reportaron una banda característica de esta fase en aproximadamente 464 cm^{-1}.
La presencia simultánea de calcita y cuarzo es consistente con la mineralogía determinada mediante difracción de rayos X, confirmando el carácter predominantemente carbonatado del relave y la presencia de una fracción silícea, que se analizara más adelante.

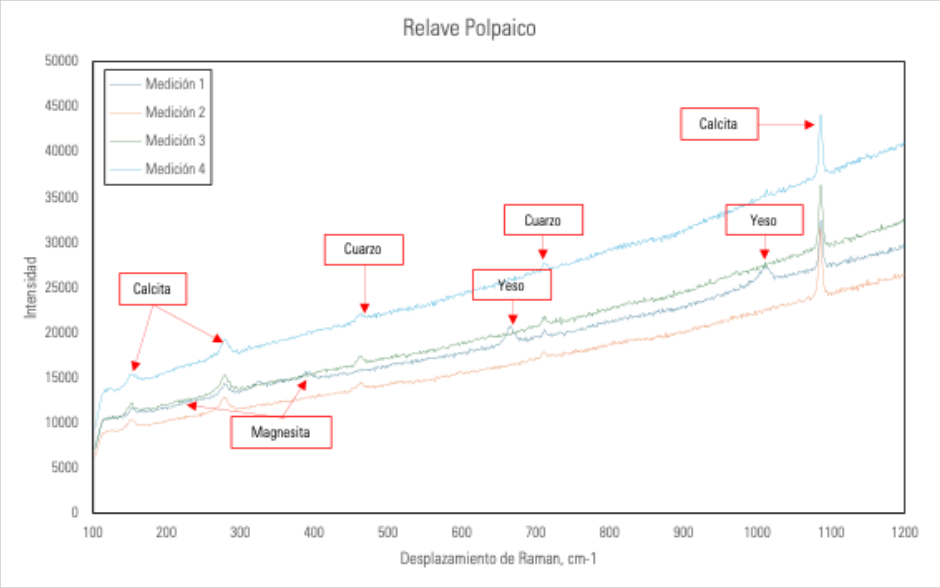


Figura 13. Espectro Raman del relave calcáreo de Polpaico sin tratamiento.

Estos resultados complementan la caracterización química presentada en la Sección 4.1.1. El elevado contenido de Ca, equivalente a aproximadamente 66.7 % de $CaCO_3$, junto con la identificación espectroscópica de calcita, confirma la naturaleza carbonatada del material. Sin embargo, la espectroscopía Raman utilizada en este estudio permite identificar las fases minerales presentes, pero no cuantificar directamente su proporción, por lo que el 66.7% debe mantenerse como contenido equivalente de $CaCO_3$ y no como porcentaje mineralógico de calcita.

4.1.3 Propiedades físicas del relave

La caracterización física del relave calcáreo consideró la determinación del contenido de humedad, la distribución granulométrica y la densidad aparente en condiciones suelta y compactada. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5. El tamaño de partícula correspondiente al 80% pasante (P80) fue de 215 µm, determinado a partir de la curva de distribución granulométrica del relave calcáreo, presentada en el Anexo 5.

Tabla 5. Propiedades físicas del relave calcáreo

Propiedad	Resultado	Unidad
Humedad	1.05	%
Tamaño de partícula (P80)	215	µm
Densidad aparente suelta	1.303	g/cm³
Densidad aparente compactada	1.487	g/cm³

De acuerdo con la escala granulométrica propuesta por Wentworth [45], el intervalo comprendido entre 125 y 250 µm corresponde a arena fina, por lo que el P80 del relave se encuentra dentro de esta categoría. La granulometría relativamente fina favorece una mayor superficie disponible para la interacción S/L, sin embargo, también puede influir sobre la permeabilidad y la resistencia al flujo durante la operación en columna.

Este comportamiento puede tener incidencia sobre el flujo de la solución a través del material y, en consecuencia, sobre el tiempo de residencia durante los ensayos de percolación. En conjunto, el relave se caracteriza por presentar baja humedad, granulometría fina y capacidad de compactación, propiedades que deberán considerarse posteriormente al analizar el comportamiento hidráulico de las columnas.

4.2 Características del drenaje ácido

Para evaluar el comportamiento del relave calcáreo como material neutralizante, se utilizaron soluciones sintéticas de DAR, formuladas a partir de sales metálicas de Fe, Cu, Zn y Pb. Se definieron dos composiciones, la primera, DAR 1, correspondiente a la solución de referencia utilizada en la investigación, y DAR 2, formulada con el doble de las concentraciones nominales de DAR 1, con el propósito de representar una condición de mayor carga metálica. La caracterización fisicoquímica inicial de las soluciones sintéticas permitió establecer las condiciones de referencia utilizadas durante la investigación. DAR 1 presentó un pH promedio de 1.37 y una conductividad de 7842 µS/cm, mientras que DAR 2 registró un pH de 1.35 y una conductividad de 11611 µS/cm, evidenciando condiciones de elevada acidez y mineralización en ambas soluciones.

A pesar de que DAR 2 presentó una mayor concentración metálica total, los valores iniciales de pH fueron similares. Este comportamiento puede relacionarse con los equilibrios de hidrólisis y complejación de las especies metálicas, particularmente del Fe^{3+} proveniente del $FeCl_3$, así como con la influencia de la composición iónica sobre la actividad de los protones en solución. En contraste, la conductividad eléctrica de DAR 2 fue superior a la de DAR 1, lo que resulta consistente con su mayor contenido de especies iónicas disueltas.

De manera complementaria, la simulación geoquímica realizada mediante PHREEQC, que se encuentra en el Anexo 3 para DAR 1 entregó un pH de 1.73 y una conductividad de 10107 µS/cm. El valor de pH calculado fue superior al experimental, diferencia que debe interpretarse considerando que el programa ajustó este parámetro para satisfacer el balance de cargas eléctricas. Asimismo, la conductividad calculada superó en aproximadamente un 28.9% el valor experimental. Estas diferencias podrían relacionarse con las condiciones de temperatura, la especiación de los componentes disueltos y las aproximaciones del modelo geoquímico, los resultados evidencian que

ambas soluciones presentan condiciones iniciales fuertemente ácidas, aunque con diferencias importantes en su carga iónica y composición metálica.

4.3 Ensayos de contacto sólido-líquido

4.3.1 Evolución del pH

La Figura 14 presenta la evolución del pH durante las 5 h de contacto entre el drenaje ácido sintético y el relave calcáreo, considerando DAR 1 y DAR 2.

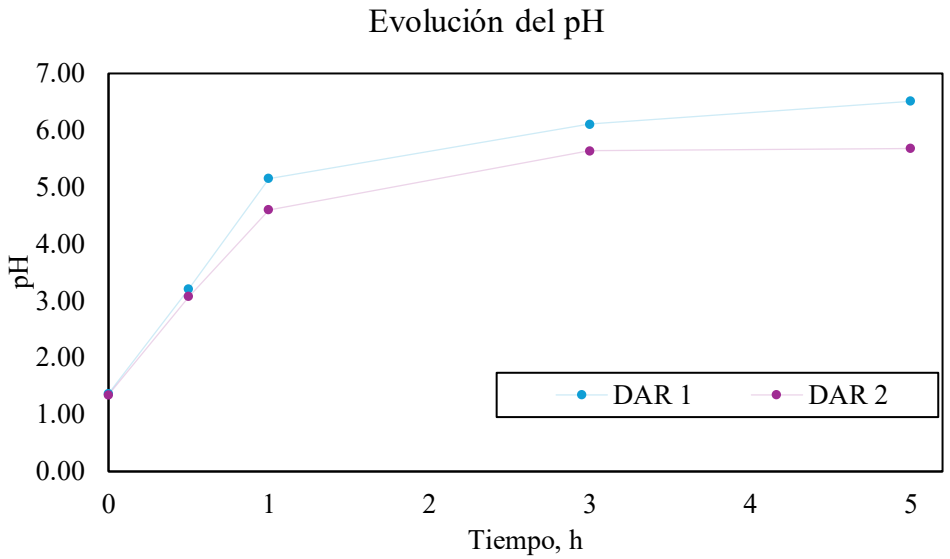


Figura 14. Evolución del pH durante los ensayos de contacto entre el drenaje ácido sintético y el relave calcáreo.

En ambos ensayos se observó un rápido aumento del pH durante la primera hora de contacto. El DAR 1 aumentó desde aproximadamente 1.4 hasta 5.2, mientras que la condición del DAR 2 alcanzó un valor cercano a 4.6. Posteriormente, el incremento fue más gradual, obteniéndose al término del ensayo valores aproximados de 6.5 y 5.7, respectivamente. El aumento del pH se relaciona principalmente con la disolución de la calcita presente en el relave, la cual consume protones y genera alcalinidad en solución. Los materiales calcáreos presentan una elevada capacidad para neutralizar aguas ácidas debido a este mecanismo, permitiendo aumentar progresivamente el pH a medida que se desarrolla la reacción con el $CaCO_3$. A pesar de presentar la misma tendencia general, el DAR 2 mantuvo valores de pH inferiores a la concentración base a partir de la primera hora. Esta diferencia indica una mayor demanda de neutralización al aumentar la carga metálica del drenaje. Este efecto puede estar asociado tanto a la mayor cantidad de especies metálicas presentes como a los procesos de hidrólisis y precipitación desarrollados durante el aumento del pH. En particular, la hidrólisis de Fe^{3+} genera protones, contribuyendo a consumir parte de la alcalinidad aportada por el material carbonatado.

La Figura 15 presenta la evolución de la conductividad eléctrica durante los ensayos de contacto entre el drenaje ácido sintético y el relave calcáreo, considerando las condiciones DAR 1 y DAR 2.

En ambas condiciones experimentales se observó una disminución de la conductividad eléctrica durante las primeras etapas de contacto. El DAR 1 presentó una conductividad inicial de 7842 µS/cm, disminuyendo a 7167 µS/cm durante los primeros 30 minutos. Posteriormente, se registró un ligero incremento, alcanzando un valor final de 7243 µS/cm a las 5 h. Por su parte, el DAR 2 presentó una

conductividad inicial de 11611 µS/cm, que disminuyó a 10380 µS/cm durante la primera hora, para luego aumentar ligeramente hasta 10570 µS/cm al finalizar el ensayo. La disminución inicial de la conductividad se asocia al consumo de protones durante la neutralización del drenaje ácido y a la reducción de especies iónicas disueltas mediante procesos de hidrólisis y precipitación metálica, favorecidos por el incremento del pH. Sin embargo, la disolución de los minerales carbonatados presentes en el relave también incorpora Ca^{2+} y Mg^{2+} a la solución, lo que puede contribuir al ligero aumento posterior de la conductividad. Por lo tanto, el comportamiento observado responde al efecto combinado de la neutralización, la remoción de especies metálicas y la liberación de nuevos iones al medio acuoso. A pesar de presentar una reducción relativa similar, el DAR 2 mantuvo valores de conductividad superiores durante todo el ensayo, en concordancia con su mayor carga iónica inicial.

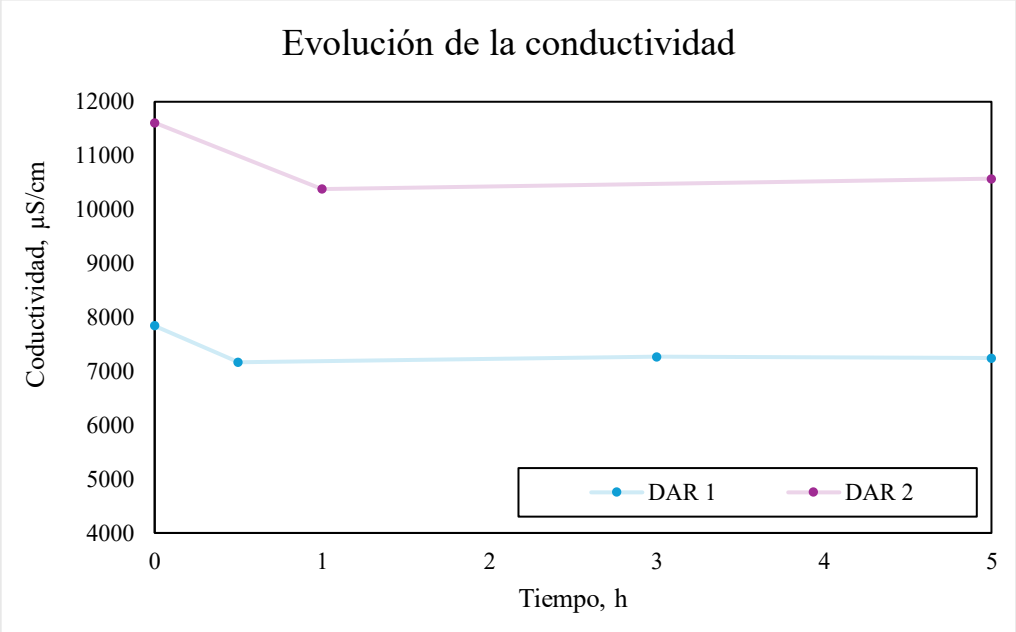


Figura 15. Evolución de la conductividad eléctrica durante los ensayos de contacto

4.3.2 Remoción de Fe, Cu, Zn y Pb

La Tabla 6 presenta la remoción de Fe, Cu, Zn y Pb obtenida para el DAR 1y el DAR 2. Los resultados muestran una respuesta diferenciada entre los elementos evaluados, especialmente al incrementar la concentración inicial.

Tabla 6. Remociones de capacidad de carga

Metal	Remoción DAR 1 (%)	Remoción DAR 2 (%)
Fe	98.64	99.62
Cu	99.17	94.19
Zn	29.41	7.41
Pb	99.58	99.74

En el DAR 1, Fe, Cu y Pb presentaron remociones superiores al 98%, mientras que Zn alcanzó solo 29.41%. Al aumentar la carga metálica, Fe y Pb mantuvieron remociones cercanas al 100 %, Cu disminuyó moderadamente hasta 94.19% y Zn presentó la mayor variación, reduciéndose hasta 7.41%. Esto evidencia que el aumento de la concentración inicial no afectó de igual manera a todos los metales.

La elevada remoción de Fe fue consistente en ambas condiciones, alcanzando 98.64% en el DAR 1 y 99.62% en el DAR 2. Yin et al. [35], al estudiar caliza en soluciones polimetálicas, observaron que el comportamiento de los metales puede verse afectado por la competencia entre especies, aunque el Fe presentó una respuesta relativamente favorable frente a otros elementos. Si bien estos autores estudiaron Fe^{2+}, mientras que en el presente trabajo el hierro fue incorporado inicialmente como Fe^{3+}, sus resultados permiten respaldar cualitativamente el comportamiento selectivo observado en sistemas carbonatados multimetálicos. Además, la elevada remoción de Fe no debe atribuirse exclusivamente a adsorción. El incremento de pH generado por la interacción con el relave favorece modificaciones en la especiación y puede promover la formación de fases sólidas de hierro. Yin et al. [35] señalan que, en materiales calcáreos, la remoción metálica puede involucrar simultáneamente adsorción y precipitación asociada al aumento del pH.

El Cu también presentó una elevada remoción, aunque disminuyó desde 99.17% en el DAR 1 hasta 94.19% al duplicar aproximadamente la concentración. Este comportamiento concuerda con Merrikhpour y Jalali [36] , quienes reportaron una remoción de Cu cercana a 95% utilizando un residuo rico en calcita. Asimismo, Farmaki et al. [37] observaron que Cu presentó una menor sensibilidad a la competencia entre metales que otras especies, particularmente Zn.

El Pb mostró el comportamiento más estable entre ambas condiciones, con remociones de 99.58 y 99.74%. Merrikhpour y Jalali [36] reportaron igualmente remociones próximas al 100% para Pb utilizando lodo calcítico, mientras que Farmaki et al. [37] observaron una alta retención de este elemento en sistemas competitivos. Estos antecedentes son consistentes con la elevada remoción obtenida en el relave calcáreo de Polpaico.

En contraste, Zn presentó la menor eficiencia en ambos ensayos. En el DAR 1 se obtuvo una remoción de 29.41%, mientras que en el DAR 2 esta disminuyó hasta 7.41%. Esta respuesta indica que el Zn fue considerablemente más sensible al incremento de la carga metálica y a las condiciones competitivas del sistema.

Farmaki et al. [37] observaron un comportamiento similar al evaluar soluciones multimetálicas, donde la retención de Zn disminuyó en presencia de otros metales, mientras que Cu y Pb fueron comparativamente menos afectados. De forma concordante, Yin et al. [35] demostraron que en soluciones polimetálicas existe competencia entre las especies por los sitios de retención disponibles en la caliza, modificándose la respuesta individual de cada metal. Por otra parte, Merrikhpour y Jalali [36] obtuvieron eficiencias de remoción de Zn superiores a las observadas en este estudio. Esta diferencia evidencia que la remoción no depende únicamente del tipo de material carbonatado, sino también de variables como concentración inicial, pH, relación S/L, composición mineralógica y presencia simultánea de otros metales.

4.3.3 Capacidad de carga del relave

La capacidad de carga experimental se comparó entre el DAR 1 y el DAR 2, considerando la variación relativa de q para cada metal, tal como se observa en la Tabla 6.

Tabla 7. Variación de la capacidad de carga experimental del relave al incrementar la concentración metálica inicial

Metal	q DAR 1 (mg/g)	q DAR 2 (mg/g)	Variación de q (%)
Fe	10.16	21.02	+106.9
Cu	4.76	9.89	+107.8
Zn	2.50	0.80	−68.0
Pb	2.39	3.79	+58.6

Fe y Cu presentaron los mayores incrementos, duplicando aproximadamente su capacidad de carga al aumentar la concentración inicial. Este comportamiento indica que, dentro del rango estudiado, el relave aún podía incorporar una mayor carga de ambos metales y no se evidenció una condición de saturación. Yin et al. [35] observaron igualmente que la cantidad de metal retenida por materiales calcáreos puede aumentar con la concentración inicial, aunque la respuesta depende de cada especie y de las condiciones competitivas del sistema.

El Pb también mostró un aumento de q, aunque de menor magnitud, alcanzando una variación de 58.6%. En contraste, Zn fue el único metal que presentó una disminución, reduciendo su capacidad de carga en 68.0%. Este resultado sugiere que su retención estuvo limitada por factores adicionales a la disponibilidad del metal en solución, como la competencia con otras especies. Farmaki et al. [37] observaron una menor retención de Zn en sistemas multimetálicos, mientras que Cu y Pb fueron comparativamente menos afectados.

4.4 Ensayos en columnas de percolación

4.4.1 Evolución del pH y conductividad

La Figura 16 presenta la evolución del pH del efluente en función del tiempo de operación del tratamiento del DAR1 para las cuatro configuraciones de columnas. En todos los sistemas se observó un incremento abrupto del pH respecto de la solución inicial, desde valores cercanos a 1.1–1.3 hasta aproximadamente 6–7 durante las primeras etapas de percolación. Este comportamiento evidencia una rápida respuesta del material calcáreo frente al ingreso de la solución ácida y confirma que las fases carbonatadas presentes en el relave son capaces de consumir protones y generar alcalinidad en condiciones de flujo.

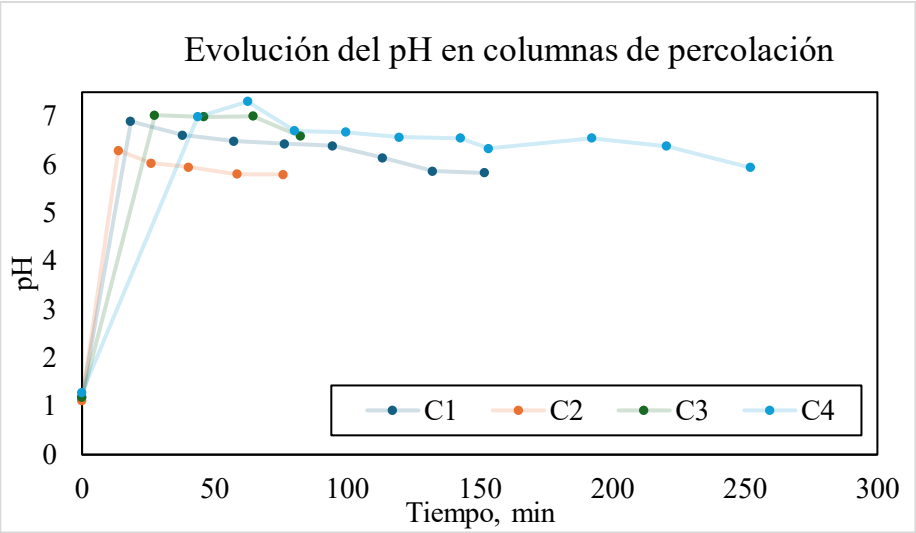


Figura 16. Evolución del pH en función del tiempo tratado para las configuraciones C1, C2, C3 y C4.

El rápido aumento inicial del pH puede atribuirse principalmente a la disolución de la calcita en contacto con la solución fuertemente ácida. Sjöberg y Rickard [10] describieron que, a bajo pH, la velocidad de disolución de la calcita presenta una fuerte dependencia de la concentración de H^+, por lo que la elevada actividad de protones favorece inicialmente una disolución rápida del carbonato. A medida que el pH aumenta, particularmente por sobre aproximadamente 5–5.5, la cinética de disolución pasa progresivamente hacia un régimen menos dependiente de la concentración de H^+ y más controlado por procesos superficiales y de transporte. En consecuencia, la pronunciada pendiente inicial observada experimentalmente es consistente con una elevada reactividad efectiva del relave bajo las condiciones ácidas de entrada. Cabe señalar que las curvas presentan distintos volúmenes finales debido a que el ensayo se detuvo individualmente en cada columna cuando el efluente comenzó a presentar una coloración celeste. Por tanto, la interrupción de las curvas no corresponde necesariamente a una pérdida total de capacidad neutralizante, sino al criterio experimental utilizado para finalizar cada ensayo.

Este comportamiento es comparable con lo reportado por Soler et al.[46], quienes evaluaron columnas de percolación rellenas con granos de calcita y alimentadas con soluciones ácidas que contenían Fe^{3+}. Los autores observaron que la disolución de calcita permitió incrementar el pH desde aproximadamente 2 hasta valores de 6–7. Sin embargo, a diferencia de este estudio, en la presente investigación se utilizó un relave calcáreo de origen industrial, caracterizado por una composición mineralógica heterogénea, constituida principalmente por calcita y cuarzo. A pesar de esta diferencia, las columnas alcanzaron intervalos de pH similares, incluso bajo condiciones de mayor acidez inicial y una solución sintética con múltiples metales disueltos. Estos resultados evidencian el potencial del relave calcáreo como medio reactivo para la neutralización de drenaje ácido, proporcionando antecedentes para su valorización en sistemas de tratamiento por percolación.

La disminución gradual del pH observada posteriormente en las columnas indica, además, que la capacidad neutralizante disponible no se libera a una velocidad constante durante toda la operación. A medida que continúa el ingreso de solución ácida, se consume progresivamente el carbonato más accesible y disminuye la velocidad de generación de alcalinidad. Paralelamente, el incremento del pH favorece la hidrólisis y precipitación de especies metálicas, particularmente Fe^{3+}, procesos que

consumen alcalinidad y pueden generar nuevas cantidades de H^+. En sistemas carbonatados que fueron puestos en contacto con el drenaje ácido se ha documentado la formación de precipitados sobre la superficie del material reactivo, capaces de disminuir el área efectiva disponible para la disolución de calcita. Robbins et al. observaron que precipitados asociados a Fe y otras fases secundarias podían recubrir superficies de calcita y reducir progresivamente su reactividad.[47]

Los resultados muestran que todas las configuraciones fueron capaces de elevar rápidamente el pH del drenaje ácido hacia condiciones cercanas a la neutralidad, pero difirieron en la persistencia temporal de este efecto. La configuración C4 presentó el comportamiento más sostenido, mientras que C2 mostró la menor duración de la neutralización. Estos resultados indican que incrementar la cantidad de medio reactivo favorece la duración del tratamiento.

La Figura 17 presenta la evolución de la conductividad eléctrica en función del tiempo de operación para las configuraciones C1, C2, C3 y C4. El drenaje ácido de alimentación presentó valores iniciales comprendidos aproximadamente entre 7300 y 7700 µS/cm, asociados a la elevada concentración de especies iónicas disueltas presentes en la solución.

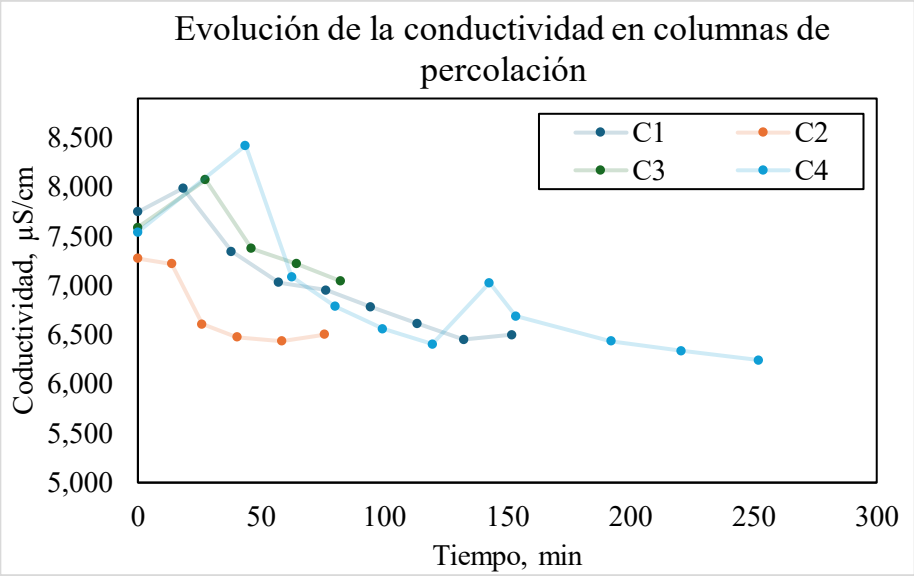


Figura 17. Evolución de la conductividad en función del tiempo

Durante los primeros minutos de operación se observaron diferencias entre las configuraciones. C3 y C4 presentaron un aumento inicial de la conductividad, alcanzando valores cercanos a 8000 y 8500 µS/cm, respectivamente. Este incremento puede asociarse a la interacción inicial entre el drenaje ácido y el relave calcáreo, debido a que la disolución de los minerales carbonatados incorpora nuevas especies iónicas a la solución. Esta interpretación es consistente con los resultados de concentración obtenidos posteriormente, donde se observó un aumento de Ca y Mg en los efluentes respecto del drenaje de alimentación. De manera similar, Cravotta [48] reportó un incremento de Ca y alcalinidad durante el tratamiento de drenaje ácido mediante sistemas de caliza, como consecuencia de la disolución de $CaCO_3$. Por lo tanto, el aumento inicial de la conductividad podría responder a una modificación de la composición iónica del efluente asociada al proceso de neutralización.

Posteriormente, las columnas presentaron una tendencia general a la disminución de la conductividad, alcanzando hacia el final de sus respectivos períodos de operación valores próximos a 6200–6500

µS/cm. Esta evolución puede relacionarse con los cambios progresivos en la composición química de la solución, incluyendo la disminución de especies metálicas disueltas y la variación en la liberación de Ca y Mg desde el relave. Asimismo, la neutralización modifica la especiación de las especies carbonatadas y metálicas, mientras que los procesos de precipitación pueden contribuir a la disminución de la concentración de determinados iones en solución.

4.4.2 Evolución del potencial redox y especiación termodinámica de los metales

El análisis del potencial de oxidación-reducción se complementó mediante la evaluación conjunta de los valores experimentales de pH y Eh respecto al electrodo estándar de hidrógeno (SHE). A partir de estos parámetros se identificaron las especies o fases termodinámicamente predominantes de Fe, Cu, Zn y Pb utilizando los respectivos diagramas de Pourbaix, los cuales se presentan en los Anexo 6 y 7. La Tabla 8 resume las principales transiciones observadas entre el DAR de alimentación y los efluentes obtenidos después de la percolación.

Tabla 8. Especies y fases termodinámicamente predominantes de Fe, Cu, Zn y Pb determinadas a partir de las condiciones experimentales de pH y Eh.

Metal	Especie en el DAR inicial	Especies o fases potenciales tras el tratamiento	Análisis
Fe	Fe^{3+} y complejos acuosos	$Fe(OH)_3(s)$, ferrihidrita y otros oxihidróxidos férricos	El aumento del pH favorece la hidrólisis y precipitación del Fe(III), consistente con su elevada remoción.
Cu	Cu^{2+} y complejos acuosos	$Cu(OH)_2(s)$, $CuO(s)$	Las condiciones de pH alcanzadas favorecen la formación de fases sólidas de Cu(II), especialmente durante las primeras etapas.
Zn	Zn^{2+} y complejos acuosos	$Zn^{2+}(aq)$, $Zn(OH)_2(s)$ potencial	La precipitación de hidróxidos podría favorecerse a los mayores valores de pH registrados en C3 y C4; a menor pH predominaría su permanencia en solución.
Pb	Pb^{2+} y complejos acuosos	$Pb^{2+}(aq)$, $PbSO_4(s)$, $PbCO_3(s)$ potenciales	Su remoción podría estar asociada a precipitación de sulfatos o carbonatos, además de adsorción y coprecipitación.

4.4.3 Remoción de metales

La Figura 18 presenta la evolución de la remoción de Fe, Cu, Zn y Pb en función del tiempo tratado para las configuraciones C1, C2, C3 y C4. En términos generales, los resultados evidencian comportamientos diferenciados entre los metales, lo que sugiere que su retención estuvo controlada tanto por el aumento de pH como por los mecanismos específicos de precipitación y/o interacción con el material carbonatado.

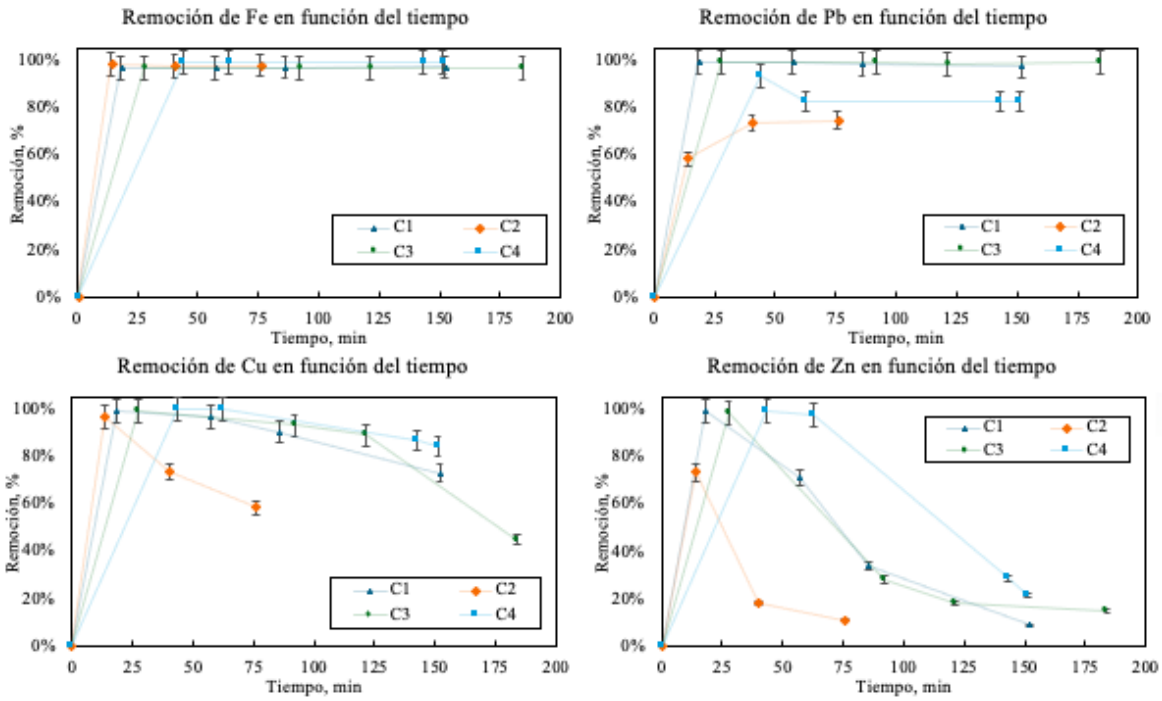


Figura 18. Remoción de metales en función del tiempo, (a) Fe, (b) Cu, (c)Zn y (d) Pb

El Fe presentó el comportamiento más estable, con remociones superiores al 96% en todas las configuraciones. C4 alcanzó los mayores valores, cercanos al 99–99.4%, mientras que C1 y C3 se mantuvieron aproximadamente entre 96.5 y 97.2%. Esta elevada remoción es coherente con el incremento de pH observado durante la percolación, debido a que la neutralización favorece la hidrólisis y precipitación de Fe^{3+} como fases sólidas de hidróxidos. En sistemas calcáreos, la precipitación de Fe puede ocurrir simultáneamente con la disolución de $CaCO_3$ y contribuir a la formación de recubrimientos sobre la superficie del material reactivo.

Para Cu, las remociones iniciales fueron elevadas, cercanas al 96–100 %, pero disminuyeron progresivamente con el tiempo transcurrido. Esta pérdida de desempeño fue particularmente marcada en C2 y C3, mientras que C4 mantuvo una remoción comparativamente mayor durante el intervalo evaluado. El comportamiento puede relacionarse con la disminución progresiva del pH y de la capacidad neutralizante efectiva del lecho, ya que la retención de Cu mediante precipitación de especies de hidróxidos y adsorción sobre fases minerales presenta una marcada dependencia del pH. Estudios con materiales calcáreos han mostrado aumentos importantes en la remoción de Cu a medida que las condiciones se aproximan a pH neutro.

A diferencia de especies como Cu y Pb, cuya precipitación puede ocurrir a valores cercanos a pH 6, la remoción de Zn mediante formación de hidróxidos requiere condiciones más alcalinas. Fuchida et al. reportaron, en un sistema de tratamiento de DA mediante un lecho de caliza, que la precipitación de Zn como hidróxido se favorece alrededor de pH 8, mientras que la disminución de su concentración comenzó a observarse aproximadamente entre pH 7 y 8. Este comportamiento permite explicar la menor retención de Zn observada a medida que el pH de las columnas disminuyó hacia valores cercanos a 6.

En el caso del Pb, C1 y C3 mostraron remociones cercanas al 98–100 % durante gran parte del ensayo, indicando una elevada afinidad del Pb por el sistema carbonatado. Esta retención puede estar asociada a procesos de adsorción, coprecipitación y formación de fases carbonatadas de Pb sobre superficies de calcita, mecanismos ampliamente reportados para sistemas $CaCO_3$–Pb. Sin embargo, C2 y C4 presentaron menores porcentajes de remoción, evidenciando que el desempeño también depende de la configuración del lecho y de las condiciones desarrolladas durante la percolación.

En conjunto, los resultados muestran una secuencia de comportamiento diferenciada entre los metales. Fe mantuvo una remoción elevada y estable, mientras que Cu y especialmente Zn mostraron una disminución progresiva con el tiempo. Pb presentó una elevada retención en determinadas configuraciones, aunque con una mayor variabilidad entre columnas. Estas diferencias indican que el aumento de pH generado por la disolución del relave calcáreo favorece inicialmente la remoción multimetálica, pero la capacidad de retención no se mantiene de igual manera para todas las especies a medida que aumenta la carga acumulada de drenaje ácido.

4.4.4 Efecto del caudal en la configuración de las columnas

La Figura 19 presenta la evolución del volumen acumulado de efluente en función del tiempo para las configuraciones C1, C2, C3 y C4, con el propósito de evaluar el comportamiento hidráulico durante los ensayos de percolación.

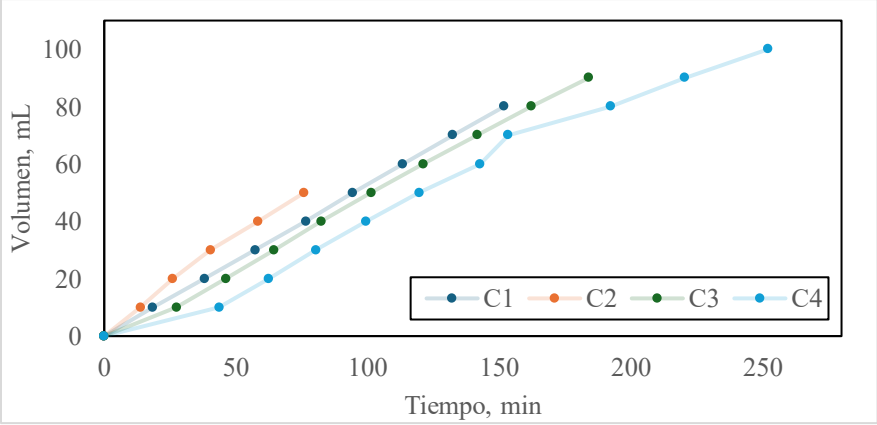


Figura 19. Efecto del caudal en la configuración de las columnas.

Se observaron diferencias en las pendientes de las curvas, las cuales representan la tasa de acumulación del efluente y permiten estimar el caudal de salida de cada configuración. En términos generales, C1 y C3 presentaron incrementos relativamente uniformes del volumen acumulado, mientras que C2 exhibió una mayor pendiente y C4 una menor tasa de acumulación del efluente.

Para comparar las configuraciones bajo un mismo volumen tratado, se determinaron los caudales promedio correspondientes a los primeros 50 mL de efluente. Los valores obtenidos fueron de 31.91, 39.47, 29.70 y 25.00 mL/min para C1, C2, C3 y C4, respectivamente. Estos resultados evidencian diferencias en el comportamiento hidráulico de las configuraciones evaluadas, siendo C2 la que presentó el mayor caudal promedio y C4 el menor.

Las diferencias observadas podrían relacionarse con las características de los lechos reactivos, particularmente su altura y disposición de las capas de relave calcáreo y cuarzo, las cuales pueden influir en la resistencia al flujo. Adicionalmente, la formación de precipitados metálicos durante el tratamiento podría modificar los espacios porosos disponibles para el paso de la solución. Sin embargo, los resultados no permiten establecer de manera concluyente la ocurrencia de procesos de colmatación, debido a que el comportamiento hidráulico también puede estar influenciado por las condiciones de alimentación y las variaciones de carga hidráulica durante los ensayos.
Este comportamiento sugiere un aumento de la resistencia al flujo a medida que avanzó la percolación. Robbins et al. [47] reportaron que la acumulación de precipitados de Fe y Al en sistemas de tratamiento con caliza puede generar obstrucción del lecho y disminuciones de la transmisividad, especialmente bajo condiciones de elevada carga metálica. En este sentido, la disminución observada en C4 podría estar asociada a la acumulación de precipitados, junto con posibles cambios en la distribución o compactación del material dentro de la columna. A pesar de las diferencias observadas entre las configuraciones, todas las columnas mantuvieron flujo durante el período evaluado. Sin embargo, la disminución progresiva registrada en C4 evidencia que la configuración del lecho puede influir en el comportamiento hidráulico del sistema durante el tratamiento.

4.5 Tratamiento secuencial

A partir de los resultados obtenidos en las columnas de percolación individuales, se decidió evaluar un sistema de tratamiento secuencial, tal como se observa en la Figura 20, y esto debido a las diferencias observadas en la eficiencia de remoción de los metales presentes en el DAR. Si bien las configuraciones evaluadas permitieron alcanzar una elevada remoción de Fe y Cu, las concentraciones residuales de Zn y Pb evidenciaron la necesidad de incorporar una etapa adicional de tratamiento. Este comportamiento puede relacionarse con las diferencias en la química de precipitación de los metales, dado que el Zn requiere, generalmente, condiciones de pH más elevadas para favorecer la formación de hidróxidos, mientras que la remoción de Pb depende de las condiciones químicas y de los mecanismos de precipitación y retención superficial.
En este contexto, se implementó un tratamiento secuencial mediante dos columnas de percolación, utilizando el efluente de la primera como alimentación de la segunda. Esta configuración tuvo como propósito proporcionar una nueva etapa de contacto con relave calcáreo fresco, favoreciendo la neutralización adicional y los mecanismos de remoción de los metales residuales, particularmente Zn y Pb. De esta manera, se buscó evaluar si una segunda etapa permitiría mejorar la calidad del efluente y aumentar la eficiencia global del tratamiento.

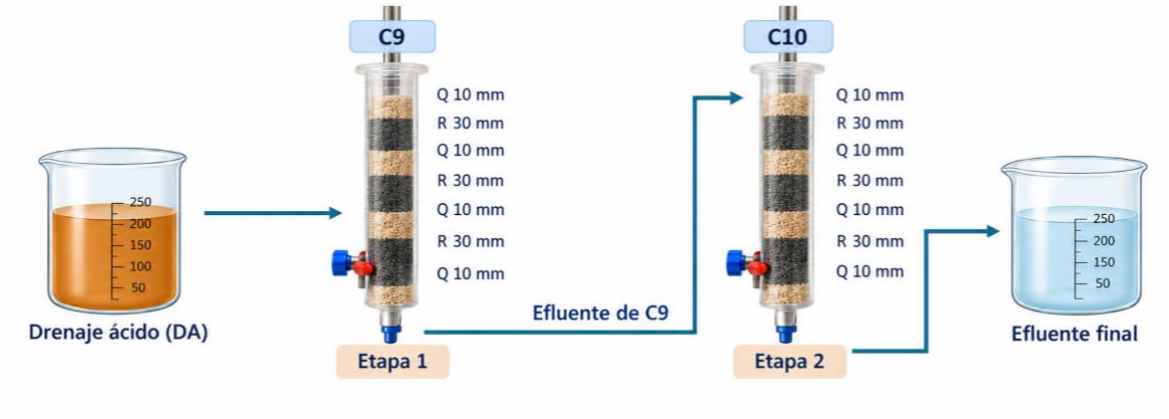


Figura 20. Esquema de tratamiento secuencial

El tratamiento secuencial mostró dos comportamientos diferenciados. La primera etapa produjo la principal neutralización del drenaje y removió prácticamente la totalidad de Fe y Cu, con eficiencias de 99.82% para ambos elementos. Sin embargo, el Zn y el Pb permanecieron en concentraciones de 0.255 y 0.012 g/L, respectivamente, por lo que la segunda etapa se orientó específicamente al tratamiento de estos metales residuales.

El efecto más relevante de la segunda columna se observó sobre los metales que permanecieron en solución después de la primera etapa. El Zn disminuyó desde 0.255 hasta 0.001 g/L, correspondiente a una remoción de 99.61% en la segunda etapa y 99.90% respecto del drenaje inicial. El Pb también presentó una disminución significativa, desde 0.012 hasta 0.005 g/L, alcanzando una remoción adicional de 56.52% y una eficiencia global de 93.83%. Sin embargo, la respuesta fue más marcada para Zn, cuya concentración residual se redujo prácticamente hasta su eliminación de la fase líquida, mientras que el Pb permaneció en una concentración final de 0.005 g/L.

La conductividad presentó una tendencia distinta a la concentración de los metales. Inicialmente fue de 7850 mS/cm, aumentó hasta 8824 mS/cm después de la primera etapa y posteriormente disminuyó hasta 7546 mS/cm. El aumento inicial, a pesar de la elevada remoción de Fe y Cu, indica que la conductividad no estuvo controlada únicamente por los metales removidos. Durante el contacto con el drenaje ácido también ocurrió disolución de componentes del relave, incorporándose nuevas especies iónicas a la solución. Estas especies iónicas son Ca y Mg las cueles se encuentran en el efluente y evidencia la disolución de fases del relave durante el tratamiento. El Ca alcanzó 1.355 g/L después de la primera etapa y disminuyó levemente a 1.245 g/L, mientras que el Mg aumentó de 0.0725 a 0.110 g/L. Esto confirma que el material continuó reaccionando en la segunda columna y explica que la conductividad dependa tanto de la remoción de metales como de la liberación de iones desde el relave.

Entre el efluente de la primera columna, con un pH de 5.97 y un Eh de 0.431 V, y el efluente final, con un pH de 6.76 y un Eh de 0.412 V, se mantuvieron las mismas fases de estabilidad identificadas previamente, ZnO para Zn y las especies $Pb_4(OH)_4^{4+}$ y $Pb_6(OH)_8^{4+}$ para Pb. Por lo tanto, la mayor remoción observada en la segunda etapa no se relaciona con la aparición de nuevas fases, sino con la continuidad del tratamiento bajo condiciones favorables de pH y Eh, junto con el contacto con relave calcáreo fresco. Este comportamiento es consistente con la disminución de Zn desde 0.255 hasta 0.001 g/L y de Pb desde 0.012 hasta 0.005 g/L.

Con el propósito de evaluar los cambios mineralógicos asociados al tratamiento secuencial, se realizó un análisis por difracción de rayos X en diferentes zonas de ambos reactores. Las muestras M1 y M2 correspondieron a la parte superior e inferior de la primera columna, respectivamente, mientras que M3 y M4 representaron las mismas posiciones en la segunda columna. La Tabla 6 presenta las principales fases cristalinas identificadas y su proporción relativa en cada zona analizada.

Tabla 9. Principales fases cristalinas identificadas en las zonas superior e inferior de los reactores del tratamiento secuencial

ID Muestra		**01 M1**	**02 M2**	**03 M3**	**04 M4**
Fase cristalina	**Composición Química**	**Wt(~%)**	**Wt(~%)**	**Wt(~%)**	**Wt(~%)**
Calcite	$Ca(CO_3)$	44.6	53.9	51.6	54.2
Quartz	SiO_2	22.4	17.8	20.3	18.0
Diopside	$(Ca_{0.955}Na_{0.045})(Mg_{0.89}Fe_{0.11})Fe_{0.023}(Si_2O_6)$	8.1	3.2	3.5	3.3
Anorthite, Na-bearing	$Na_{0.25}Ca_{0.71}Al_2Si_2O_8$	3.3	4.7	2.6	2.8
Vermiculite	$Na_{0.930}Mg_{2.810}Fe_{0.065}Al_{1.185}Si_{2.895}O_{10}(OH)_2(H_2O)_3$	3.2	0.8	3.5	2.8
Muscovite-2M1	$K_{0.95}Na_{0.05}Mg_{0.10}Ti_{0.02}Fe_{0.15}Al_{2.65}Si_{3.08}O_{10}(OH)_2$	2.4	2.7	2.5	1.7
Gypsum	$Ca(SO_4)(H_2O)_2$	0.5	1.7	0.9	0.3
Pyrrhotite	$Fe_{1.05}S_{0.95}$	0.4	0.5	0.6	1.8
% Amorphous		**15.1**	**14.9**	**14.6**	**15.1**
%Total		**100.0**	**100.0**	**100.0**	**100.0**

La calcita correspondió a la fase predominante en las cuatro muestras y presentó el gradiente más relevante del tratamiento. En C9 disminuyó desde 53.9% en la zona inferior M2 hasta 44.6% en la zona superior M1, donde ocurre el primer contacto con el drenaje ácido. Esta menor proporción relativa es compatible con una mayor reacción de la calcita en la entrada del reactor, asociada a la elevada demanda inicial de neutralización. En C10 la diferencia fue menor, con 51.6% en M3 y 54.2% en M4, consistente con el ingreso de un efluente previamente neutralizado.

El mayor contenido relativo de cuarzo observado en las muestras superiores podría estar asociado tanto al enriquecimiento relativo de esta fase frente al consumo de minerales más reactivos, como a

una posible incorporación de partículas provenientes de la capa de cuarzo utilizada en el montaje de las columnas. Por esta razón, las variaciones en el contenido de cuarzo no se interpretaron como evidencia de formación mineral durante el tratamiento.

El diópsido presentó una mayor proporción en M1, con 8.1%, mientras que en las demás muestras se mantuvo cercano a 3%. Aunque esta fase puede disolverse en condiciones ácidas y contribuir secundariamente a la liberación de Ca y Mg, como ha sido reportado por Knauss et al., la ausencia de una tendencia sistemática impide asociar directamente esta variación al tratamiento.

Por otra parte, anortita, vermiculita y moscovita presentaron variaciones menores entre las muestras, por lo que no se identificó un gradiente mineralógico definido. Dado que corresponden a fases minoritarias, estas diferencias se consideraron poco significativas y se interpretaron con cautela, especialmente considerando la incertidumbre asociada a la cuantificación por DRX.

La Tabla 10 presenta la comparación de las concentraciones metálicas obtenidas en el efluente final del tratamiento secuencial con los valores normativos y referencias técnicas considerados en esta investigación. Entre las referencias evaluadas, el D.S. N.º 90/2000, presentó la mayor coincidencia con las concentraciones obtenidas, dado que el Fe (1.5 mg/L) y el Zn (1.0 mg/L) se encontraron por debajo de los valores establecidos, mientras que el Cu (1.0 mg/L) alcanzó un valor equivalente al límite permitido. No obstante, esta comparación es referencial y no constituye una verificación de cumplimiento normativo, debido a las diferencias en los parámetros y condiciones de evaluación.

Por otra parte, el Pb presentó una concentración final de 9.0 mg/L, superior a los valores establecidos en las cinco referencias consideradas. Este resultado evidencia que el plomo constituye una de las principales limitaciones para ampliar las alternativas de aprovechamiento del efluente tratado, especialmente en aplicaciones asociadas a la descarga en cuerpos de agua y a la protección ambiental. Las diferencias entre los límites considerados también reflejan el carácter restrictivo de este metal, particularmente en las referencias de la OMS, IFC y la normativa canadiense SOR/2002-222.

Sin embargo, es importante señalar que las referencias utilizadas no establecen requisitos específicos para la recirculación del agua dentro del proceso minero estudiado. En este contexto, la posibilidad de reutilizar el efluente dependerá de las exigencias de calidad del proceso al cual sea incorporado. Por lo tanto, aunque las concentraciones obtenidas no permiten acreditar su aptitud para descarga o para otros usos regulados, tampoco permiten descartar su potencial recirculación industrial.

Tabla 10. Comparación de las concentraciones metálicas del efluente final del tratamiento secuencial con valores normativos y referencias internacionales de calidad de agua.[28] [29] [30] [31] [32]

Parámetro	Efluente final	IFC – Minería	D.S. N.º 90	NCh 1333 – Riego	OMS (2026)	SOR/2002-222
pH	**6.76**	6.0–9.0	6.0–8.5	5.5–9.0	—	6.0–9.5
Fe (mg/L)	**1.5**	2.0	5.0	5.0	0.3	—
Cu (mg/L)	**1.0**	0.3	1.0	0.2	2.0	0.10
Zn (mg/L)	**1.0**	0.5	3.0	2.0	3.0	0.40
Pb (mg/L)	**9.0**	0.2	0.05	5.0	0.01	0.08
Ca (mg/L)	**1245**	—	—	—	—	—
Mg (mg/L)	**110**	—	—	—	—	—
Cloruros (mg/L)	—	—	400	200	250	—
Sulfatos (mg/L)	—	—	1.000	250	—	—

Capítulo 5: Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

La caracterización química, mineralógica y física del relave calcáreo permitió establecer su potencial como material neutralizante, cumpliendo con el primer objetivo específico. Se determinó un contenido de Ca de 26.72%. Además, el material presentó un P80 de 215 µm y una humedad de 1.05%. Estos resultados permitieron identificar a la calcita como la principal fase responsable del potencial neutralizante del relave, debido a su capacidad para consumir protones durante su disolución.

Respecto del segundo objetivo, los ensayos de contacto demostraron la capacidad del relave para neutralizar drenaje ácido sintético de alta carga metálica, alcanzando pH finales de 6.51 y 5.70 para DAR 1 y DAR 2, respectivamente, después de 5 h. El mayor incremento ocurrió durante las primeras etapas, acompañado de una disminución general de la conductividad eléctrica. En DAR 1, se obtuvieron capacidades de remoción de 10.16 mg/g para Fe, 4.76 mg/g para Cu, 2.50 mg/g para Zn y 2.39 mg/g para Pb, destacando una remoción de Cu del 99.17%. Estos resultados evidencian que el relave permite neutralizar la acidez y favorecer la remoción metálica, aunque su efectividad depende de la carga contaminante y del comportamiento particular de cada metal.

En relación con el tercer objetivo, la configuración C4 presentó el comportamiento más favorable en la mantención del pH, registrando 6.03 después de tratar 100 mL. La conductividad mostró una tendencia general decreciente, mientras que las diferencias de caudal evidenciaron la influencia de la configuración del lecho sobre el comportamiento hidráulico. Por tanto, el desempeño del sistema debe evaluarse considerando conjuntamente la neutralización y la remoción metálica.

El tratamiento secuencial mejoró significativamente la remoción de Zn, cuya concentración disminuyó desde 1.01 hasta 0.001 g/L, alcanzando una eficiencia global de 99.9%. En contraste, el Pb disminuyó desde 0.081 hasta 0.009 g/L, manteniéndose como uno de los principales elementos limitantes de la calidad del efluente.

5.2 Recomendaciones

En primer lugar, se recomienda mejorar la remoción de Zn y Pb, especialmente de este último, cuya concentración residual de 0.009 g/L constituye una limitación para la calidad del efluente. Para ello, se propone evaluar mayores tiempos de residencia, ajustes controlados del pH y etapas complementarias de tratamiento, que permitan disminuir sus concentraciones residuales.

Asimismo, se recomienda estudiar el comportamiento del Ca y Mg liberados durante la neutralización, debido a que su acumulación podría incrementar la dureza del agua y favorecer la formación de incrustaciones.

Por otra parte, se propone realizar ensayos de percolación de mayor duración para determinar la vida útil del relave y evaluar la influencia de la masa de material, la configuración del lecho, el tiempo de residencia y el caudal sobre la eficiencia del tratamiento.

Finalmente, se recomienda realizar ensayos con drenaje ácido real y avanzar hacia una evaluación técnica, económica y ambiental a mayor escala, incorporando balances de masa, consumo de relave, generación de residuos y requisitos de calidad para la recirculación del efluente. Esto permitiría

evaluar la viabilidad de una futura implementación industrial y fortalecer la valorización del relave bajo un enfoque de economía circular.

Anexos

Anexo 1. Procedimiento de homogenización y cuarteo del relave calcáreo

La preparación de las muestras de relave calcáreo se realizará de acuerdo con una adaptación del procedimiento SGC-PGL-DI2115-04, "Secado, homogeneización y muestreo de minerales", del Laboratorio de Procesamiento de Minerales de la Universidad Técnica Federico Santa María. Este procedimiento tiene como finalidad obtener muestras minerales homogéneas y representativas para su posterior caracterización fisicoquímica y realización de ensayos experimentales.

A1.1 Secado de la muestra

La muestra de relave calcáreo se distribuirá homogéneamente en recipientes metálicos, evitando sobrecargarlos, y posteriormente se dispondrá en las bandejas internas de una estufa universal.

Para relaves con bajo contenido de humedad, el procedimiento establece un secado a 105 °C durante 3 h. En muestras con un contenido medio de humedad, se establece una temperatura de 90 °C durante 4 a 6 h. Para relaves en suspensión acuosa, se considera un secado a 80 °C durante 12 h.

Una vez finalizado el secado, la muestra se retirará de la estufa y se dejará enfriar antes de continuar con las etapas de homogeneización y muestreo.

A1.2 Homogeneización por método de roleo

La muestra seca se dispondrá en el centro de una lona de roleo limpia y extendida sobre una superficie adecuada. La homogeneización se realizará mediante movimientos sucesivos de los extremos opuestos de la lona, desplazando alternativamente la muestra entre sus extremos y retornándola posteriormente hacia el centro.

La secuencia se repetirá entre 5 y 10 veces, dependiendo de la cantidad de material, con el propósito de favorecer una distribución homogénea de las partículas dentro de la muestra. Una vez completado el proceso, el material se concentrará nuevamente en el centro de la lona para proceder a su división.

A1.3 Reducción y obtención de una muestra representativa

Una vez homogeneizado el relave, se realizará la reducción de la muestra hasta obtener la masa requerida para los ensayos posteriores. El procedimiento SGC-PGL-DI2115-04 contempla diferentes métodos de muestreo, incluyendo cuarteo con palas metálicas, cuarteo mediante cruceta, partidor de rifles y divisor rotatorio de muestras.

A1.3.1 Muestreo mediante cuarteo

La muestra previamente homogeneizada se dispondrá en el centro de la lona y se formará un cono mediante el desplazamiento progresivo del material desde los bordes hacia el centro. Posteriormente, el cono se aplanará hasta formar un tronco de cono aproximadamente uniforme.

La muestra se dividirá en cuatro fracciones equivalentes, denominadas A, B, C y D. Las fracciones opuestas se reunirán para formar dos nuevas muestras, conservándose una de ellas como muestra representativa y la restante como contramuestra o descarte.

En caso de que la diferencia de masa entre las fracciones obtenidas sea superior al 10 %, el procedimiento de división se repetirá. Si la cantidad de muestra obtenida continúa siendo superior a

la requerida, el proceso de cuarteo se repetirá hasta alcanzar la masa necesaria para el ensayo correspondiente.

El procedimiento también permite realizar el cuarteo mediante una cruceta metálica, con la cual el material previamente aplanado se divide directamente en cuatro fracciones equivalentes. Posteriormente, se combinan las fracciones opuestas para obtener la muestra y contramuestra correspondientes.

La Figura 19 puede corresponder al esquema del cuarteo incluido en el procedimiento original, donde se representa la formación del cono, su aplanamiento, la división en cuatro fracciones y la posterior combinación de fracciones opuestas. El documento original muestra estos esquemas en sus páginas 7 y 8.

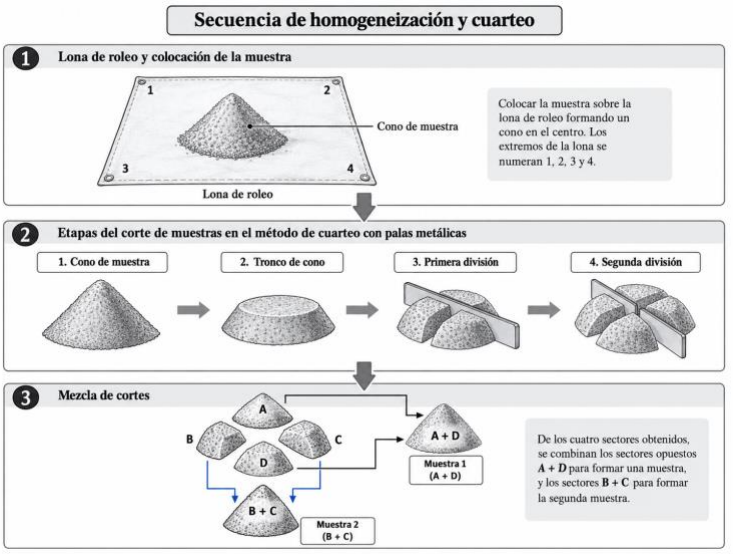


Figura 21. Esquema del procedimiento de homogeneización y cuarteo de la muestra.

Anexo 2. Procedimientos de preparación y caracterización física del relave calcáreo

El procedimiento utilizado para la determinación de las propiedades de densidad del relave calcáreo se adaptó del procedimiento SGC-PGL-DI2115-18, "Densidad aparente y densidad por desplazamiento de agua de un sólido", del Laboratorio de Procesamiento de Minerales de la Universidad Técnica Federico Santa María. Este procedimiento contempla la determinación de la densidad aparente suelta, densidad aparente apisonada y densidad por desplazamiento de agua de materiales minerales. La metodología se basa en las normas NCh1117.Of77, ASTM B527-15 e ISO 3953:2011.

A.2.1 Preparación de la muestra

La muestra de relave calcáreo se homogeneizará previamente y se obtendrán dos muestras representativas de aproximadamente 50 g cada una. Las muestras se secarán y posteriormente se enfriarán en un desecador hasta alcanzar temperatura ambiente, durante aproximadamente 30 min.

A.2.2 Determinación de la densidad aparente suelta

Se utilizará una probeta graduada de 100 mL, limpia y seca. Se pesará aproximadamente 50 g de muestra en una balanza semianalítica y se registrará su masa exacta (M_s). La muestra se incorporará gradualmente a la probeta mediante un embudo, evitando la compactación del material. Una vez añadida la totalidad de la muestra, la probeta se mantendrá en posición vertical y se aplicarán como máximo dos golpes suaves y controlados sobre su base, únicamente para favorecer el acomodo natural de las partículas. Posteriormente, se registrará el volumen ocupado por el sólido (V_s). La determinación se realizará en duplicado. La densidad aparente suelta se calculará mediante:

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_s}$$

Donde M_s corresponde a la masa de la muestra seca, en g; V_s al volumen ocupado por la muestra en la probeta, en mL; y ρ_s a la densidad aparente, expresada en g/mL.

A.2.3 Determinación de la densidad aparente apisonada

Para la determinación de la densidad aparente apisonada se utilizará una muestra de aproximadamente 50 g. La muestra se incorporará gradualmente en una probeta graduada y esta se mantendrá en posición vertical.

Posteriormente, la base de la probeta se golpeará suavemente contra una superficie de goma un total de 100 veces, en intervalos de 20 golpes. Después de cada intervalo se registrará el volumen ocupado por la muestra. Si durante los últimos 20 golpes se observa una disminución del volumen superior a 1 mL, el procedimiento se continuará en intervalos adicionales de 20 golpes hasta que el volumen permanezca prácticamente constante. El volumen final se registrará como V_s y la densidad aparente apisonada se calculará mediante:

$$\rho_{ap} = \frac{M_s}{V_s}$$

La determinación se realizará en duplicado. En caso de haberse determinado previamente la densidad aparente suelta, podrá utilizarse la misma muestra contenida en la probeta para continuar con el procedimiento de apisonamiento.

A.2.4 Determinación de la densidad por desplazamiento de agua

Para esta determinación se utilizará una probeta graduada de 250 mL, limpia y seca. Se incorporarán inicialmente 100 mL de agua desionizada, registrándose el volumen exacto como volumen inicial V_i. A continuación, se pesará aproximadamente 50 g de relave seco y se registrará su masa exacta (M_s). La muestra se incorporará gradualmente dentro de la probeta mediante un embudo y se registrará el volumen final alcanzado por el sistema agua-mineral (V_f). El volumen correspondiente a las partículas sólidas se determinará mediante la diferencia entre el volumen final y el inicial:

$$V_s = V_f - V_i$$

La determinación se realizará en duplicado. Finalmente, la densidad por desplazamiento de agua se calculará mediante:

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_f - V_i}$$

donde M_s corresponde a la masa del mineral, en g; V_f al volumen final de agua más mineral, en mL; V_i al volumen inicial del agua, en mL; y ρ_s a la densidad del mineral determinada por desplazamiento de agua, expresada en g/mL.

Anexo 3. Simulación geoquímica del drenaje ácido sintético mediante PHREEQC

```
SOLUTION 1
units g/l
temp 18
pH 1.39 charge

Cu 0.51
Fe 1.0
Zn 0.88
Pb 0.031
S(6) 0.771 as SO4
Cl 2.869

END
```

Figura 22. INPUT de la solución

```
----------------------------Description of solution----------------------------

                                    pH  =   1.727      Charge balance
                                    pe  =   4.000
     Specific Conductance (uS/cm,  18oC)  = 10107
                          Density (g/cm3)  =   1.00399
                               Volume (L)  =   1.00212
                      Viscosity (mPa s)  =   1.05854
                      Activity of water  =   0.998
                Ionic strength (mol/kgw)  =   1.139e-01
                     Mass of water (kg)  =   1.000e+00
                Total alkalinity (eq/kg)  =  -2.567e-02
                        Temperature (oC)  =  18.00
                 Electrical balance (eq)  =  -3.513e-14
Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|)  =  -0.00
                               Iterations  =   7
                                  Total H  = 1.110381e+02
                                  Total O  = 5.553852e+01
```

Figura 23. OUTPUT de la solución

Anexo 4. Estimación del contenido equivalente de $CaCO_3$ a partir del contenido de Ca

A partir de la caracterización química del relave calcáreo se obtuvo un contenido de calcio de 26.72%. Para estimar el contenido equivalente de carbonato de calcio ($CaCO_3$), se utilizó la relación estequiométrica entre la masa molar del $CaCO_3$ y la masa molar del Ca.

Considerando una masa molar de 100.086 g/mol para el $CaCO_3$ y de 40.078 g/mol para el Ca, el cálculo se realizó de acuerdo con la siguiente expresión:

$$CaCO_3(\%) = 26.72 * \left(\frac{100.086}{40.078}\right)$$

Por lo que el relave calcáreo presenta un contenido equivalente de aproximadamente 66.7% de $CaCO_3$. Este valor corresponde a una estimación estequiométrica obtenida a partir del contenido total de Ca y no representa una cuantificación mineralógica directa de calcita.

Anexo 5. Determinación del P80 del relave calcáreo

La Figura 20 presenta la curva de distribución granulométrica del relave calcáreo, expresada como porcentaje pasante acumulado en función del tamaño de partícula. A partir de esta curva se determinó un P80 de 215 µm, correspondiente al tamaño bajo el cual se encuentra el 80% de las partículas del material.

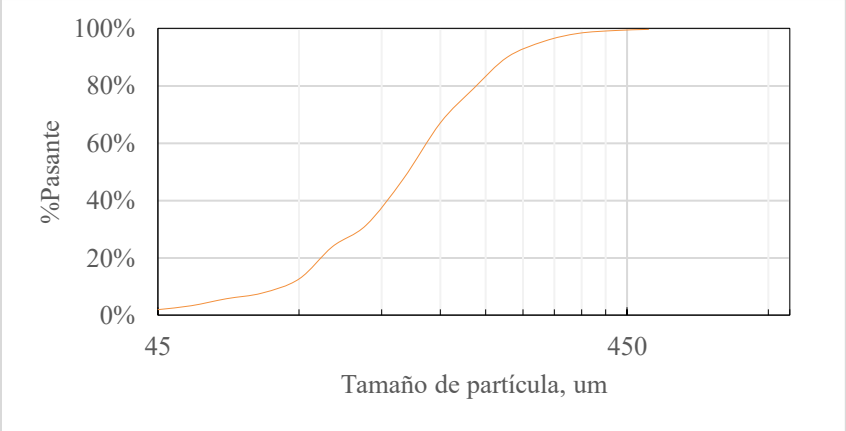


Figura 24. Curva de distribución granulométrica para la determinación del P80 del relave calcáreo

Anexo 6. Diagrama de Pourbaix de Cu-Fe-S-H_2O

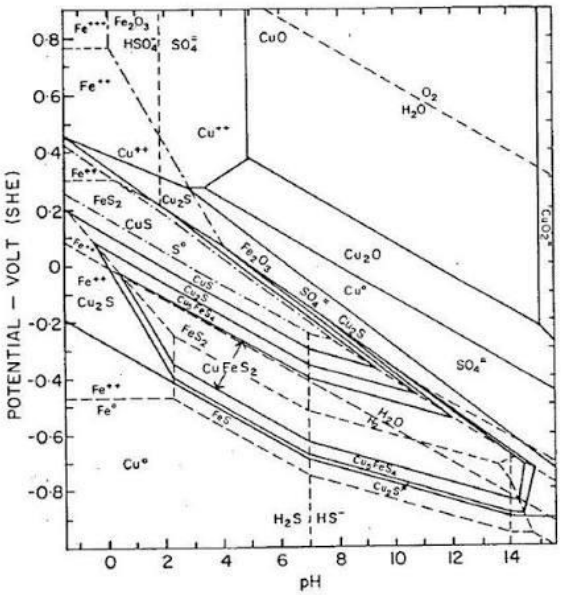


Figura 25. Diagrama de Pourbaix de Cu-Fe-S-H2O

Anexo 7. Diagrama de Pourbaix Zn y Pb

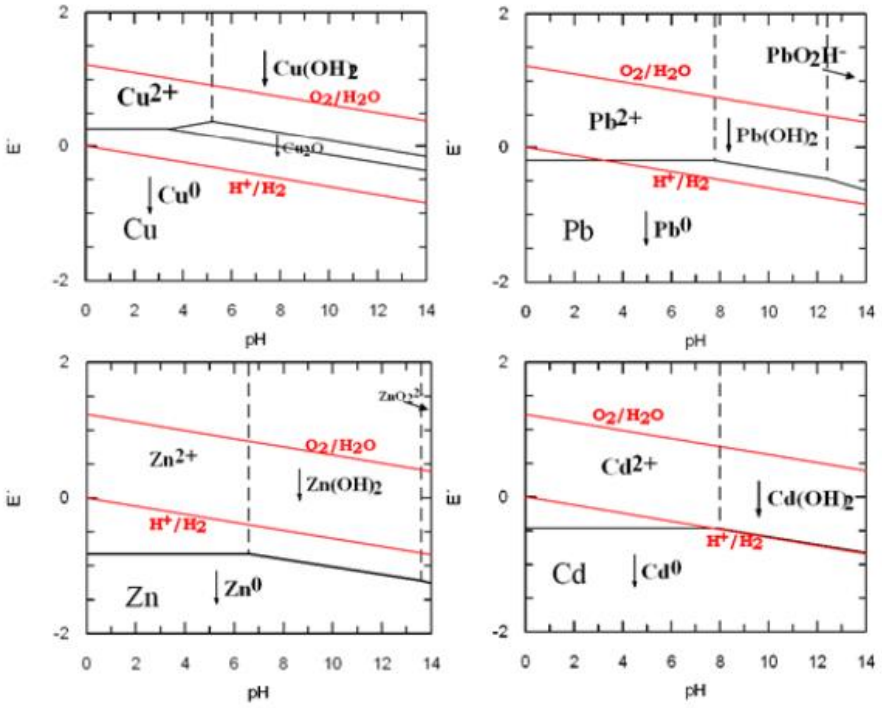


Figura 26. Diagrama de Pourbaix de Zn y Pb

Referencias

[1] "Cemento Polpaico trabaja en lograr la continuidad operacional de su Complejo Cerro Blanco." Accessed: Jun. 17, 2026. [Online]. Available: https://www.mch.cl/cemento-polpaico-trabaja-en-lograr-la-continuidad-operacional-de-su-complejo-cerro-blanco/

[2] L. Y. Berrospi Alania, "Remoción de metales pesados presentes en las aguas ácidas de la laguna Yanamate mediante la aplicación de la dolomita como agente remediante a escala experimental-2019," 2019.

[3] E. Tinoco, "Tecnología de adecuación de relaves para su uso como materia prima en la producción de Cemento," 2024, Accessed: Jun. 20, 2026. [Online]. Available: https://revistas.unitru.edu.pe/index.php/PGM/article/view/6175/6280

[4] Y. Qian, X. Qiu, T. Shen, Y. Huai, B. Chen, and Z. Wang, "Effect of Calcium Ion on the Flotation of Fluorite and Calcite Using Sodium Oleate as Collector and Tannic Acid as Depressant," *Minerals*, vol. 12, no. 8, Aug. 2022, doi: 10.3390/min12080996.

[5] I. V. Filippova, L. O. Filippov, Z. Lafhaj, O. Barres, and D. Fornasiero, "Effect of calcium minerals reactivity on fatty acids adsorption and flotation," *Colloids Surf. A*

Physicochem. Eng. Asp., vol. 545, pp. 157–166, May 2018, doi: 10.1016/J.COLSURFA.2018.02.059.

[6] P. Dhar, M. Thornhill, and H. R. Kota, "An Overview of Calcite Recovery by Flotation," *Materials Circular Economy 2020 2:1*, vol. 2, no. 1, pp. 9-, Sep. 2020, doi: 10.1007/S42824-020-00006-Y.

[7] S. Zaimis *et al.*, "MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF THE OLYMPIAS MINE TAILINGS, NE CHALKIDIKI, GREECE," *Bulletin of the Geological Society of Greece*, vol. 50, no. 4, pp. 2088–2097, Jul. 2016, doi: 10.12681/bgsg.14260.

[8] D. W. Blowes, C. J. Ptacek, and J. L. Jambor, "Mineralogy of mine wastes and strategies for remediation," *European Mineralogical Union Notes in Mineralogy*, vol. 13, no. 2013, pp. 295–338, 2000, doi: 10.1180/EMU-NOTES.2.7.

[9] J. Skousen *et al.*, "Review of Passive Systems for Acid Mine Drainage Treatment," *Mine Water Environ.*, vol. 36, no. 1, pp. 133–153, Mar. 2017, doi: 10.1007/S10230-016-0417-1/FIGURES/11.

[10] E. L. Sjöberg and D. T. Rickard, "Calcite dissolution kinetics: Surface speciation and the origin of the variable pH dependence," *Chem. Geol.*, vol. 42, no. 1–4, pp. 119–136, Jan. 1984, doi: 10.1016/0009-2541(84)90009-3.

[11] B. A. C.-C. MENDEZ-ORTIZ, "Drenaje ácido de roca y lixiviación de metales de desechos mineros (jales) derivados de un depósito tipo skarn de Pb-Zn-Ag: evaluación ambiental por medio de pruebas de laboratorio estáticas y cinéticas," 2006. Accessed: May 19, 2026. [Online]. Available: https://www.scielo.org.mx/scielo.php?pid=S1026-87742007000200004&script=sci_abstract

[12] U. Reyes Gustavo, R. E. Cruz Víctor, V. M. Rodríguez Aurora, and G. Martínez Ignacio, "Oxidación electroquímica de los minerales de pirita-arsenopirita y sus interacciones galvánicas en la generación de DAR".

[13] Ministerio del ambiente, "El Drenaje ácido de roca y sus potenciales impactos ambientales," 2021, Accessed: Apr. 09, 2026. [Online]. Available: www.inaigem.gob.pe

[14] "Guía Ambiental para el Manejo de Drenaje Acido de Minas".

[15] G. Y. Tratamiento and O. Aduvire, "DRENAJE ACIDO DE MINA," 2006.

[16] C. Monterroso and F. MacÍas, "Drainage waters affected by pyrite oxidation in a coal mine in Galicia (NW Spain): Composition and mineral stability," *Science of The Total Environment*, vol. 216, no. 1–2, pp. 121–132, May 1998, doi: 10.1016/S0048-9697(98)00149-1.

[17] Comunicaciones DIMIN - U. de Chile, "Investigadores FCFM publican estudio sobre modelación de contaminantes en ríos afectados por drenaje ácido - Universidad de Chile," 2022. Accessed: May 19, 2026. [Online]. Available: https://uchile.cl/noticias/179878/dimin-dic-y-amtc-lideran-estudio-sobre-modelacion-de-contaminantes-

[18] Cade-Idepe, “DIRECCIÓN GENERAL DE AGUAS DIAGNOSTICO Y CLASIFICACION DE LOS CURSOS Y CUERPOS DE AGUA SEGUN OBJETIVOS DE CALIDAD CUENCA DEL RIO LLUTA,” 2004.

[19] *Ley Chile - Decreto 80 26-AGO-2006 MINISTERIO SECRETARÍA GENERAL DE LA PRESIDENCIA - Biblioteca del Congreso Nacional*. 2005. Accessed: May 19, 2026. [Online]. Available: https://www.bcn.cl/leychile/navegar?idNorma=252626&idVersion=2006-08-26

[20] E. C. Ngerem, I. A. Sanusi, T. Dalu, and T. N. Suinyuy, “Sustainable acid mine drainage wastewater remediation: a comprehensive review and bibliometric analysis,” *Environmental Science: Advances*, vol. 5, no. 3, pp. 681–710, Mar. 2026, doi: 10.1039/D5VA00266D.

[21] F. Pagnanelli, I. De Michelis, S. Di Muzio, F. Ferella, and F. Vegliò, “Bioassessment of a combined chemical–biological treatment for synthetic acid mine drainage,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 159, no. 2–3, pp. 567–573, Nov. 2008, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2008.02.067.

[22] R. Algom Kidd and H. Bay Mining, “The Effect of Process Parameters and Aging on Lime Sludge Density and Stability MEND Report 3.42.2b,” 1999.

[23] Fundación Chile, “Catastro medidias tecnologias prevencion control tratamiento drenaje minero,” Santiago , 2015.

[24] L. C. BECERRA CARREÑO, “GESTIÓN DE LOS IMPACTOS DE AGUAS ÁCIDAS DURANTE LA CONSTRUCCIÓN, OPERACIÓN Y CIERRE DE TÚNELES.,” Universidad de Chile, Santiago, 2021.

[25] J. D. C. JUMBO PACHECO, “RECUPERACIÓN DE AGUA DESDE DRENAJE ÁCIDO DE MINAS MEDIANTE PROCESO DE DESTILACIÓN POR MEMBRANA USANDO MEMBRANAS MODIFICADAS,” 2024.

[26] “Mining Waste Treatment Technology Selection—Technology Overview of Anoxic Limestone Drains.” Accessed: May 21, 2026. [Online]. Available: https://projects.itrcweb.org/miningwaste-guidance/to_anoxic.htm?utm_source=chatgpt.com

[27] mch, “Presentan nueva tecnología para tratamiento de drenaje de ácido de roca - Mch,” 2019. Accessed: May 21, 2026. [Online]. Available: https://www.mch.cl/presentan-nueva-tecnologia-para-tratamiento-de-drenaje-de-acido-de-roca/

[28] “Environmental, Health, and Safety Guidelines MINING Environmental, Health and Safety Guidelines for Mining,” 2007. [Online]. Available: www.ifc.org/ifcext/enviro.nsf/Content/EnvironmentalGuidelines

[29] “Ley Chile - Decreto 90 07-MAR-2001 MINISTERIO SECRETARÍA GENERAL DE LA PRESIDENCIA - Biblioteca del Congreso Nacional.” Accessed: Dec. 01, 2025. [Online]. Available: https://www.bcn.cl/leychile/navegar?idNorma=182637

[30] Instituto Nacional de Normalización (Chile), *a Oficial NCh 1333.Of.78 modificada en 1987 : requisitos de calidad del agua para diferentes usos Norma Chilena Oficial NCh*

1333.Of.78 modificada en 1987 : requisitos de calidad del agua para diferentes usos. Chile, 1978.

[31] "Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first, second and third addenda." Accessed: Oct. 11, 2026. [Online]. Available: https://www.who.int/publications/i/item/9789240121225

[32] *Metal and Diamond MiningEffluent Regulations*. 2026.

[33] P. K. Weyl, "THE SOLUTION KINETICS OF CALCITE," 1958. [Online]. Available: http://www.journals.uchicago.edu/t-and-c

[34] A. T. Fathy, M. A. Moneim, E. A. Ahmed, A. M. El-Ayaat, and F. M. Dardir, "Effective removal of heavy metal ions (Pb, Cu, and Cd) from contaminated water by limestone mine wastes," *Sci. Rep.*, vol. 15, no. 1, Dec. 2025, doi: 10.1038/s41598-024-82861-2.

[35] C. Yin, Y. Zhang, Y. Tao, and X. Zhu, "Competitive adsorption behavior and adsorption mechanism of limestone and activated carbon in polymetallic acid mine water treatment," *Scientific Reports 2024 14:1*, vol. 14, no. 1, pp. 23561-, Oct. 2024, doi: 10.1038/s41598-024-74240-8.

[36] H. Merrikhpour and M. Jalali, "Waste calcite sludge as an adsorbent for the removal of cadmium, copper, lead, and zinc from aqueous solutions," *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 14, no. 5, pp. 845–855, 2012, doi: 10.1007/s10098-012-0450-0.

[37] S. Farmaki, E. Vorrisi, O. K. Karakasi, and A. Moutsatsou, "Effect of limestone and dolomite tailings' particle size on potentially toxic elements adsorption," *Open Geosciences*, vol. 10, no. 1, pp. 726–739, Jan. 2018, doi: 10.1515/GEO-2018-0058/ASSET/GRAPHIC/J_GEO-2018-0058_FIG_006.JPG.

[38] A. T. Fathy, M. A. Moneim, E. A. Ahmed, A. M. El-Ayaat, and F. M. Dardir, "Effective removal of heavy metal ions (Pb, Cu, and Cd) from contaminated water by limestone mine wastes," *Scientific Reports 2025 15:1*, vol. 15, no. 1, pp. 1680-, Jan. 2025, doi: 10.1038/s41598-024-82861-2.

[39] W. Pardavé, P. Delvasto, and B. Serrano, "Tratamiento de drenajes ácidos de mina mediante filtros elaborados con polvo de acería," Apr. 2023. Accessed: Apr. 11, 2026. [Online]. Available: https://revistas.udes.edu.co/aibi/article/view/tratamiento_de_drenajes_acidos_de_mina_mediante_filtros_elaborad/2786

[40] I. Meza *et al.*, "Removal of Aqueous Uranyl and Arsenate Mixtures after Reaction with Limestone, PO43-, and Ca2+," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 57, no. 49, pp. 20881–20892, Dec. 2023, doi: 10.1021/ACS.EST.3C03809/SUPPL_FILE/ES3C03809_SI_001.PDF.

[41] Y. Kim, M. C. Caumon, O. Barres, A. Sall, and J. Cauzid, "Identification and composition of carbonate minerals of the calcite structure by Raman and infrared spectroscopies using portable devices," *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 261, p. 119980, Nov. 2021, doi: 10.1016/J.SAA.2021.119980.

[42] J. F. Alves, H. G. M. Edwards, A. Korsakov, and L. F. C. de Oliveira, “Revisiting the Raman Spectra of Carbonate Minerals,” *Minerals*, vol. 13, no. 11, p. 1358, Nov. 2023, doi: 10.3390/MIN13111358/S1.

[43] Urmos, Sharma, and Mackenzie, “Characterization of some biogenic carbonates with Raman spectroscopy,” *American Mineralogist*, vol. 76, pp. 641–646, 1991.

[44] J. F. Asell and M. Nicol, “Raman Spectrum of α Quartz at High Pressures,” *J. Chem. Phys.*, vol. 49, no. 12, pp. 5395–5399, Dec. 1968, doi: 10.1063/1.1670064.

[45] C. K. Wentworth, “A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments,” *J. Geol.*, vol. 30, no. 5, pp. 377–392, Jul. 1922, doi: 10.1086/622910.

[46] J. M. Soler *et al.*, “The passivation of calcite by acid mine water. Column experiments with ferric sulfate and ferric chloride solutions at pH 2,” *Applied Geochemistry*, vol. 23, no. 12, pp. 3579–3588, Dec. 2008, doi: 10.1016/J.APGEOCHEM.2008.08.011.

[47] E. I. Robbins, C. A. Cravotta, C. E. Savela, and G. L. Nord, “Hydrobiogeochemical interactions in `anoxic’ limestone drains for neutralization of acidic mine drainage,” *Fuel*, vol. 78, no. 2, pp. 259–270, Jan. 1999, doi: 10.1016/S0016-2361(98)00147-1.

[48] C. A. Cravotta, “Size and Performance of Anoxic Limestone Drains to Neutralize Acidic Mine Drainage,” *J. Environ. Qual.*, vol. 33, no. 3, pp. 1164–1164, May 2004, doi: 10.2134/JEQ2004.1164.