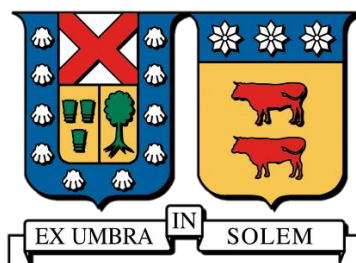


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

Valparaíso, Chile



**“FILTROS DE FRECUENCIAS EN LA
REMEDIACIÓN ELECTROKINÉTICA DE RELAVES
DE COBRE”**

Jazmín Trinidad Santoro Soto

Memoria presentada para optar al título de:

Ingeniero Civil Químico

Profesor Guía: **Adrián Rojo Olivares**

Profesor Correferente: **Henrik K Hansen**

Noviembre 2019

DEDICATORIA

Con mucho amor a mi abuelita Hilda (Q.E.P.D), mi «Malle», quien me inculcó y me sigue enseñando, con su notable ejemplo y recuerdos, los valores de verdadero empoderamiento femenino y carácter decidido, principalmente a la hora de sobreponerse a cualquier adversidad.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por la vida y las bendiciones, por sobre todas las cosas.

A mi madre y a mi padre, que siempre buscaron e inculcaron, con enorme amor y preocupación, la mejor educación posible para mí, tanto en los distintos ámbitos del conocimiento humano, como en los valores propios del espíritu de una persona íntegra.

A mi tía «Tita», ingeniera civil química, por su ejemplo y siempre buena disposición al empuje necesario con el fin de desarrollarme como colega suya.

A mi abuelita Luca, por apoyarme con su gran sabiduría y bagaje cultural propios de una ávida lectora de toda la vida, como lo es ella. Y a mi tata, Q.E.P.D, por su orgullo y confianza puestas sobre mí.

A Gonza, que pese a los altos y bajos, es un pilar constante que me motiva a mi crecimiento personal y a superar día a día mis limitaciones.

A todos los entrañables amigos que me han acompañado en distintas etapas, con muchos de ellos hemos tomado rumbos distintos que nos han distanciado circunstancialmente, pero se les recuerda, extraña y se aprovecha en este texto de enviarles un abrazo a cada uno.

A mi profesor guía Adrián Rojo, y a mi correferente Henrik Hansen, por confiarme un tema de memoria trascendente con el que yo pude aportar indirectamente con un «granito de arena» al por hoy tan fundamental cuidado de nuestro medio ambiente.

A la profesora Aldonza Jaques, por tenderme su mano y toda su comprensión en momentos de dificultades que fueron mayormente del tipo burocráticas

A todo el personal de apoyo, por su valiosa ayuda brindada, cada uno sin el cual simplemente se me habría hecho muy difícil o imposible desarrollar y llevar a término la memoria: Claudia Gutiérrez, Javier Pinto, Anita González, Don Óscar Vargas y sus muchachos. Incluso a la encargada del laboratorio de RILES, Paloma, por facilitarme el uso de estufa.

RESUMEN

=====

La minería metalúrgica extractiva es la que ha jugado el rol protagonista en la economía chilena dada la gran cantidad de yacimientos minerales en el territorio, las bonanzas de la diversidad de metales y no-metales con los que se cuenta se han alternado cíclicamente en la historia, entre los que ha predominado el cobre, sobre todo entre las décadas de 1990 y 2010.

Una de las corrientes de desecho de la metalurgia extractiva del cobre y de otros metales son los relaves, que surgen del proceso denominado «flotación». Se caracterizan físicamente por una granulometría que comprende desde pocos micrones hasta los 2 [mm], con una humedad variable de entre un 50% a menos de un 10% conforme se va post-procesando, y disponiendo, secando y drenando en el depósito final, y químicamente por más de un 99% de minerales típicos conformadores de roca, seguidos por metales pesados en concentraciones de los órdenes de 1000 [ppm] cada uno, y por último restos de aditivos de flotación.

Los metales pesados contenidos en los relaves están en una concentración suficiente para tener potencial contaminante. Pese a que se confinan en depósitos especiales para este fin, no siempre la legislación en Chile ha contemplado todo el ciclo de vida de un relave, habiendo expuesto así al medio ambiente, además los tranques y embalses no están exentos de riesgos físicos como el desmoronamiento, y químicos tales como el drenaje ácido que disuelve los metales, gracias al ácido sulfúrico formado por la reacción del azufre del mineral con el oxígeno atmosférico y el agua. Sumado a que pueden existir especies que posean un valor agregado al recuperarlas y comercializarlas, es que se justifica la aplicación de técnicas de remediación, preferentemente extrayendo los contaminantes. Una de las tecnologías más adecuadas para los relaves consiste en la remediación electrocinética, ideal para terrenos con la granulometría que éstos pueden presentar y con baja permeabilidad, pudiendo recuperarse varias especies contaminantes a la vez.

La remediación electrocinética consiste en la aplicación de un campo eléctrico mediante electrodos dispuestos confinando el terreno a descontaminar. Los principales fenómenos de transporte por los cuales las sustancias objetivo son removidas son la electromigración iónica hacia el electrodo de signo contrario debida a fuerzas de atracción eléctrica, y la electroósmosis, en la cual el líquido inter-poroso se desplaza debido al roce viscoso con las partículas que están alineándose con el campo eléctrico, este fluido así arrastra consigo contaminantes. Se deben reunir las condiciones tales como un pH lo suficientemente bajo para liberar los metales desde las partículas sólidas de relave, para lo cual contribuye el pretratar con un ácido, y también la electrólisis del agua que ocurre cuando se le aplica un voltaje, esta última genera protones H^+ en la zona del ánodo que luego penetran en la pulpa ayudando en la disolución de los cationes, pero por otro lado los aniones OH^- que se liberan alrededor del cátodo pueden hacerlos precipitar, dificultando su remoción, es por todo esto que el perfil de pH es la variable más importante a ser controlada en el proceso.

Tradicionalmente, en aplicaciones a escala piloto y banco de la electrorremediación que se han hecho por el mundo, se utiliza una señal eléctrica continua, que suele comprender una

magnitud de campo entre 1 y 2 [V/cm]. Sin embargo, se ha encontrado aparejado a ello un fenómeno que reduce el potencial de remoción de contaminantes a sólo un tercio: la migración de los cationes del suelo hacia el cátodo y de sus aniones hacia el ánodo conforma una polarización interna de la celda de trabajo, la cual tiene una magnitud cada vez mayor y de signo opuesto al campo eléctrico externo aplicado, contrarrestándolo y por consiguiente disminuyendo la corriente eléctrica implicada en los fenómenos de transporte descritos. Una de las soluciones propuestas consiste en adicionar en combinación una señal alterna de amplitud mayor a la magnitud de la directa, de modo que por breves momentos la polaridad de los electrodos se invierta, moviendo a los iones del terreno en esos instantes en sentido contrario, para así crear mayor uniformidad en las condiciones de éste y retardar la polarización interna.

Con lo anterior se ha visto un incremento hasta alcanzar eficiencias de remoción de contaminantes del 90%. Sin embargo, se debe poner atención a los elementos de circuito eléctrico que componen la celda, dados por resistencias, capacitancias y posiblemente inductancias, las dos últimas tienen la capacidad de discriminar la señal continua a determinadas frecuencias de la alterna, atenuándola, lo que lleva a que predomine el voltaje sinusoidal el cual cada vez más se centrará en torno al eje horizontal en términos gráficos, lo que hace que los fenómenos de transporte netos sean cada vez más cercanos a la cancelación, afectando directamente la eficiencia de remoción global. Se trata de los denominados «filtros de frecuencias»

Por ello el presente trabajo se centra en buscar cuál es el circuito equivalente que representa al proceso de electrorremediación, lo cual, aparejado con los resultados experimentales, lleva al pronóstico de con qué frecuencias alternas se maximiza la eficiencia de remoción y con cuales se ve perjudicada.

Para lograr los objetivos se trabajó con un relave auténtico simulando a pequeña escala una celda de remediación electrocinética industrial, a las condiciones óptimas reveladas por investigaciones anteriores, esto es una granulometría inferior a 212 [μm], pH de la pulpa menor a 4, humedad de alrededor de un 20%, y procurando mantener el catolito en el rango ácido. Se experimentó con dos campos eléctricos diferentes, para una señal directa y sumas de continua+alterna en frecuencias cuyo orden de magnitud variaba entre 10 [Hz] y 10 [kHz] aproximadamente.

- 1,07 [V/cm] durante 48 [h]
- 2,03 [V/cm] durante 24 [h]

Los resultados muestran que, en primer lugar, sobre todo para el gradiente de 1,07 [V/cm], la corriente que se desvía desde la remediación misma hacia la electrólisis del agua es considerablemente menor en el caso de sumar una señal alterna que cuando se utiliza una continua pura, lo que quiere decir que el aprovechamiento en los fenómenos de transporte de los iones es mayor al adicionar el voltaje sinusoidal, aumentando su remoción. Comportamiento que se aprecia a bajas frecuencias – hasta 2,5 aproximadamente [kHz] – ya que después de ello el uso en la descontaminación propiamente tal se torna pobre.

Pese a que no se observó una polarización persistente cuando se aplicaron voltajes directos puros, el repunte desde valores de corriente mínimos hasta cifras del estado estacionario fue mayor cuando se sumaron señales alternas de bajas frecuencias

Las series de experimentos realizados tanto a 1,07 como 2,03 [V/cm] muestran la ocurrencia de filtros de paso bajo parciales de segundo orden cuyas frecuencias de corte entre las bandas de señales pasantes y atenuadas promedian los 134 [kHz], y cuyas máximas ganancias son de 0,69. El circuito hipotético, colectado de la literatura, en el cual en la impedancia de respuesta predomina la influencia de los elementos de electrólisis por sobre los de remediación propiamente tal, predice con alta satisfacción los parámetros de las gráficas experimentales.

El consumo energético específico que requiere el proceso parece minimizarse hasta 1,5 veces a un campo eléctrico de alrededor de 1 [V/cm] – pese a que la remediación se torne más lenta – y cuando éste se aplica en forma de señal mixta continuo-alterna, preferentemente a frecuencias inferiores a los 500 [Hz], alcanzando unos 0,25 [kW/ton] de relave.

TÉRMINOS CLAVE: relave, cobre, remediación electrocinética, campo eléctrico, señal alterna, señal continua, señal mixta, función de transferencia, ganancia, filtros de frecuencias, filtro de paso bajo, circuito equivalente RLC, carga neta, carga total

ABSTRACT

=====

Extractive metallurgical mining is which one has played the protagonist role in Chilean economy, given the large amount of mineral deposits throughout territory, bonanzas of the diversity of metals and non-metals have cyclically alternated in the history, among them copper has predominated, specially between 1990's and 2010's decades.

Mine tailings are one of the extractive metallurgy's waste streams, of copper and other metals, that arise from the process called «flotation». They are physically characterized by a granulometry between a few microns and about 2 [mm], with a variable humidity from 50% decreasing to less than 10% as they are post processed, and arranged, dried and drained inside their final deposit, and they are chemically characterized by more than 99% of typical rock forming minerals followed by heavy metals in concentrations at orders of 10^3 [ppm] and ultimately by remains of flotation's additives.

Heavy metals contained in the mine tailings are in enough concentration that leads to have polluting potential. Although they are confined inside deposits that are made especially for this objective, Chilean legislation has not always contemplated tailing's complete life cycle, then it exposed environment, moreover dams and reservoirs are not exempt of physical risks, for example a crumbling, and chemical risks such as the acid drainage that dissolves metals thanks to sulfuric acid produced by the reaction of mineral's sulfur with atmospheric oxygen and water. In addition to that there may be species with added value when they are recovered and marketed, it is justified the application of remediation techniques that preferably extract pollutants. One of the most suitable technologies for mine tailings is the electrokinetic remediation, it is ideal for grounds with the granulometry that they may have and with low permeability, it can recover several species at the same time.

Electrokinetic remediation is about application of an electric field through electrodes arranged in such a way that they confine soil to be decontaminated. Main transport phenomena are the ionic electromigration toward counter electrode due to electric attractive forces, and electroosmosis, in which the inter-porous liquid moves due to viscous friction with the electric-field-lining-particles, so this fluid drag pollutants with it. It is necessary to gather conditions such as a pH low enough for setting free from the tailing's solid particles, for which it contributes to pretreat them with an acid solution, and also water electrolysis that happens when a voltage is applied, the last one generates protons in the anodic zone that next penetrate inside mine tailing paste and help in cations' dissolution, but on the other hand, released OH^- anions around cathode may precipitate them, which makes its removal difficult, for all that, pH is the most important variable to be monitored in the process.

Traditionally, in pilot and bench scale electrokinetic applications made around the world, direct electric signal is used, which usually comprises a field magnitude between 1 and 2 [V/cm]. However, a phenomenon has been found coupled to that, which reduces pollutants' removal potencial to only one third: soil cations' migration toward cathode and anions'

movement toward anode produce an internal polarization of the working cell, which has a growing magnitude with opposite sign regarding externally applied electric field, counteracting last one and therefore reducing electrical current that is involved in described transport phenomena. One of proposed solutions consists in combining addition of an alternating signal with greater amplitude than magnitude of continuous one, so that, for brief moments, electrodes' polarity is reverted, moving ground ions in the opposite direction for those instants, with the purpose of creating a greater uniformity of soil characteristics and so retarding internal polarization.

With conditions previously exposed, it has seen an increase to achieve pollutants' removal efficiencies at about 90%. Nevertheless, it is necessary to pay attention to electrical circuit elements of cell, given by resistances, capacitances and possibly inductances, the last two have the ability to discriminate direct signal at determined frequencies of alternating one, attenuating the first one, which makes purely sinusoidal voltage predominates, this one more and more will center around horizontal axis, in graphic terms, leading net transport phenomena increasingly closer to cancellation, directly harming global removal efficiencies. It is about called «frequency filters»

Due to that, current work focuses on searching which is the equivalent circuit that represents electrokinetic remediation, which, coupled to experimental results, addresses to prognostic alternating frequencies with which removal efficiencies are maximized and frequencies with which these efficacies are harmed.

To achieve the objectives, it has worked with an authentic mine tailing simulating an industrial electrokinetic cell on a small scale, at optimal conditions that were revealed by previous researches, this means a granulometry under 212 [μm], paste's pH lower than 4, humidity at about 20% and trying to maintain catholyte into the acid interval. It has experimented with two different electric fields, for the direct signals and direct-alternating mixes at frequencies in which their magnitude orders varied between 10 [Hz] and 10 [kHz], approximately.

- 1.07 [V/cm] for 48 [h]
- 2.03 [V/cm] for 24 [h]

Results show that, in first place, especially when gradient is 1.07 [V/cm], current that deviates from remediation itself to water electrolysis is considerably lower in case of adding an alternating signal in comparison of when a purely direct one is utilized, this means that the use in ionic transport phenomena is greater by adding sinusoidal voltage, enhancing their removal. This behavior is seen at low frequencies – under 2.5 [kHz], approximately –, because after of that, use in depollution as such becomes poor.

Although persistent polarization was not watched with application of purely direct voltages, upturn from minimal current values to steady state quantities was greater when low frequency alternating signals were added.

Experimental sets made both at 1.07 and at 2.03 [V/cm] show occurrence of second order low pass filter in which their cut off frequencies between passed band and rejected one average 134 [kHz], and their maxim gains are 0.69. Hypothetical circuit, collected from research papers, in which influence of electrolysis elements predominates in response impedance above remediation ones, predicts, with a high satisfaction, experimental graphs' parameters.

Specific energetic consumption that process needs seems to be minimized toward 1.5 times at about 1 [V/cm] – although remediation becomes slower -, and when this electric field is applied in form of mixed direct-alternating signal, preferably at frequencies below 500 [Hz], reaching about 0.25 [kW/ton] of mine tailing.

KEY WORDS: mine tailing, copper, electrokinetic remediation, electric field, alternating signal, direct signal, mixed signal, transfer function, gain, frequency filters, low pass filter, RLC equivalent circuit, net charge, total charge

SIMBOLOGÍA

=====

(aq): fase acuosa
(g): fase gaseosa
(l): fase líquida
(org): fase orgánica
(s): fase sólida
 $\|H\|$: ganancia o módulo de la función de transferencia
 $\|H(\omega)\|$: módulo de la función de transferencia versus frecuencia angular
 $\|I_{DC}\|$: magnitud de la corriente continua [A], [mA]
 $\|V_{AC}\|$: amplitud del voltaje alterno [V]
 $\|V_{DC}\|$: magnitud del voltaje continuo [V]
 ΔV : voltaje, recalando su carácter gradiente [V]
 $\vec{E}$: campo eléctrico [V/m], [V/cm]
 $\vec{E}(x,y,z)$: función de campo eléctrico en el espacio [V/m], [V/cm]
 $\vec{E}_0$: campo eléctrico entregado por fuente de poder
 $\vec{E}_i$: campo eléctrico interno formado por la polarización
 $\vec{E}_r$: campo eléctrico resultante
A: área [m²], [cm²]
C: capacitancia [F]
d: diámetro [cm]
 D_k : coeficiente de difusión molecular del ión «k» [m²/s]
e: número neperiano $\approx 2,718$
 E_E : energía eléctrica [J], [kJ]
f: frecuencia [Hz], [kHz]
f(t): función genérica versus tiempo
F: constante de Faraday $\approx 96\,487$ [C/mol]
F(s): transformada de Laplace de la función genérica f(t)
H(s): función de transferencia
I: corriente eléctrica [A], [mA]
I(t): función de corriente versus tiempo [A], [mA]
 $I_{AC}(t)$: función de corriente alterna versus tiempo [A], [mA]
 I_{FEM} : corriente de la fuente de fuerza electromotriz [A], [mA]
 I_{TC} : corriente de transferencia de carga – corriente farádica – [A], [mA]
j: unidad imaginaria $= \sqrt{-1}$
J: densidad de corriente [A/m²], [mA/cm²]
k: número natural para sumatorias
l: longitud [m], [cm]
L: inductancia [H]
 L_s : auto-inductancia [H]
M: concentración molar [M]

n : número natural final para sumatorias
 n_p : porosidad
 n_e : número de electrones implicados en la óxido-reducción
 P_E : potencia eléctrica [kW]
 Q : carga eléctrica [C]
 Q_{Neta} : carga neta [C]
 Q_{Total} : carga total [C]
 r_e : radio externo [m]
 r_i : radio interno [m]
 R : resistencia [Ω]
 R_g : constante universal de los gases $\approx 8,314$ [J/mol·K]
 R_{TC} : resistencia a la transferencia de carga interfásica [Ω]
 s : frecuencia compleja de Laplace
 t : tiempo [s]
 t_{cycle} : duración de un ciclo de pulso [s]
 t_f : instante final [s]
 t_i : instante inicial [s]
 t_{off} : duración del apagado de un pulso [s]
 t_{on} : duración del encendido de un pulso [s]
 T : periodo [s]
 T° : temperatura absoluta [K]
 u_k : movilidad iónica del ion «k» [$m^2/V \cdot cm$]
 $v_{em,k}$: velocidad de electromigración del ion «k» [m/s]
 v_{eo} : velocidad electroosmótica [m/s]
 $V(x,y,z)$: función de voltaje en el espacio [V]
 $V_{AC}(t)$: función de voltaje alterno versus tiempo [V]
 $V_{DC}(t)$: función de voltaje continuo versus tiempo [V]
 V_{FEM} : voltaje de la fuente de fuerza electromotriz [V]
 V_{in} : voltaje continuo entregado por la fuente [V]
 V_{max} : voltaje máximo [V]
 $V_{mix}(t)$: función de voltaje mixto versus tiempo [V]
 V_{RMS} : media radical cuadrática de voltaje [V]
 V_{out} : voltaje continuo que toma efectivamente la celda como respuesta [V]
 W_E : trabajo eléctrico [J], [kJ]
 x,y,z : coordenadas espaciales
 X_C : reactancia capacitiva [Ω]
 X_L : reactancia inductiva [Ω]
 X_R : reactancia resistiva [Ω]
 z_k : valencia del ión «k»
 Z : impedancia
 Z_{in} : impedancia de excitación
 Z_{out} : impedancia de respuesta
 δ : espesor

ϵ_0 : permisividad del vacío $\approx 8,85 \cdot 10^{-12}$ [F/m]
 ζ : potencial zeta
 κ : constante dieléctrica
 κ_f : constante dieléctrica del fluido inter-poro
 λ_D : longitud de Debye [m]
 μ : viscosidad [Pa·s]
 μ_m : permeabilidad magnética relativa
 π : constante pi $\approx 3,1416$
 ρ_m : resistividad [$\Omega \cdot m$]
 τ : tortuosidad
 ϕ : fase de la señal [°] [rad]
 ω : frecuencia angular [rad/s]
 ω_c : frecuencia de corte [rad/s]
 ω_{c1} : frecuencia de corte inferior [rad/s]
 ω_{c2} : frecuencia de corte superior [rad/s]

INTRODUCCIÓN

=====

La producción de cátodos de cobre a partir de la extracción del mineral en este mismo territorio constituye la mayor industria de exportación en nuestro país, representando alrededor de un 9% del PIB nacional actual.

La pirometalurgia del cobre es la forma de extracción en la cual se obtienen cátodos de 99,99% de pureza a partir de roqueríos que contienen este metal en forma sulfurada, en una ley inferior al 2%. Se basa en el concepto de la calcinación oxidante para separar y purificar el cobre de otros elementos, tales como el hierro y el azufre, mediante su oxigenación a altas temperaturas. Un relave o cola constituye una de las corrientes de desecho de la pirometalurgia del cobre.

La etapa de flotación en la pirometalurgia es una operación de separación trifásica, que concentra la mena de cobre previo a su paso por la fundición, que consiste en:

- Agua, que es el medio donde ocurre el proceso
- El material sólido, que previamente ha sido liberado de roca estéril y reducido a un tamaño de partícula fino y manejable. Se le añaden agentes promotores de la hidrofobicidad de los minerales cúpricos
- Aire para generar las burbujas a las que se adhiere la parte hidrófoba del mineral rico en cobre para que flote y sea recolectada por la parte superior

El sólido hidrófilo está conformado principalmente por ganga pobre en cuanto a concentración de cobre, y por tanto es arrastrado con el agua y por el efecto del hundimiento, conformando entonces el relave minero. Éste es conducido a colosales construcciones para tal fin, denominadas depósitos, los cuales son abiertos superiormente al ambiente y confinados por grandes muros. Allí se dejan sedimentar los sólidos, quedando apilados y estratificados, mientras que el agua que los ha arrastrado es recuperada y/o evaporada.

El relave ya estratificado consiste en materiales del tipo finos, es decir, limos y arenas, los que se definen en una distribución de diámetro de partículas desde los 3,9 [µm] hasta los 2 [mm]. Está constituido en su gran mayoría por óxidos y carbonatos típicos de las tierras como lo son el de silicio, el de aluminio, el de hierro, el de calcio, entre otros; luego los elementos como el cobre, el zinc y el níquel están en forma de trazas, y por último se encuentran las tierras raras. En los elementos trazas existen varias sustancias tóxicas y/o contaminantes, en especial los que se encuentran en concentraciones relativamente significativas y perjudiciales, los principales y por tanto susceptibles de ser remediados son el cobre, el níquel, el zinc, el cadmio, el plomo, el cromo y el arsénico.

Pese a la contención que representan los depósitos de relave, y que, desde la década de 1970 se han puesto en marcha varias normas legales en Chile que regulan su diseño, construcción, operación y desde 2007 el cierre, éstos no están exentos del escape de contaminantes por

posible inestabilidad física – derrumbes, desmoronamientos por sismos, etc – o química – difusión y/o solubilización por drenaje ácido, con arrastre de elementos peligrosos -, por otro lado ya ha existido contaminación de suelos y de ecosistemas cuando la normativa no contemplaba cabalmente todas las etapas del ciclo de los tranques y embalses.

Es lo expuesto anteriormente lo que justifica la intervención de los relaves mediante tratamientos de remediación, de modo de aislar, transformar o retirar, de forma total o parcial, los contaminantes. Existen diferentes procesos, tanto los biológicos, como los físicoquímicos y los térmicos.

Dentro de los procedimientos se encuentra la remediación electrocinética, la cual consiste, como dicta su nombre, en un conjunto de reacciones y de fenómenos de transporte del tipo electroquímicos, gracias a la aplicación de un campo eléctrico, cuyo resultado es que los contaminantes pueden recolectarse en uno de los electrodos tras ser desacoplados de su medio. Es la técnica más adecuada para material poroso, suelos y sedimentos contaminados con metales pesados, los cuales se deben caracterizar por una granulometría fina y baja permeabilidad del suelo.

Por lo general, en un principio la electrorremediación utiliza una señal continua, pero a menudo se da el inconveniente en el cual, mientras las partículas negativas migran hacia el ánodo y las positivas hacia el cátodo, se empieza a formar un campo eléctrico dentro de la celda, de dirección opuesta al que entrega la fuente de poder, lo que contrarresta el efecto de esta última, disminuyendo cada vez más la corriente resultante. Este fenómeno se conoce como «polarización», y reduce enormemente la eficiencia del proceso, llegando a remociones de contaminantes que no superan el 30%, con el consiguiente gran gasto energético que esto implica. Mientras, en los electrodos, producto del voltaje, ocurre la electrólisis del agua, en el cátodo se forman aniones OH^- y en el ánodo protones H^+ , estos últimos migran más fácilmente, creando un frente ácido en el suelo que se está tratando, en tanto que los iones hidroxílicos se acumulan en las cercanías del cátodo, esto crea una desuniformidad del pH que hace precipitar súbitamente a los contaminantes solubilizados, quedando atrapados en la pulpa y haciendo menos eficiente también el tratamiento.

Para superar ambos dilemas mencionados, se ha probado sumar a la señal continua un voltaje alterno de mayor amplitud, de modo que, por breves instantes, se invierta el sentido de la polaridad del sistema, haciendo las condiciones como pH y concentración de iones más uniformes. También se ha testeado aplicar el campo eléctrico en forma de pulsos con una razón encendido / apagado de alrededor de 25, con el mismo objeto. Medidas, entre otras, que han aumentado las eficiencias de remoción globales de la remediación electrocinética hasta el triple.

Una celda de remediación electroquímica representa elementos propios de un circuito electrónico que se oponen al paso de corriente, los cuales, como se cuenta con una señal

alterna, son denominados impedancias. Se pueden presentar los tres tipos de elementos de la siguiente manera:

- Resistencia, que corresponde al carácter material aislante del suelo y del fluido electrolítico, también a la transferencia de carga interfases en las reacciones de electrólisis
- Capacitancia, en que los electrodos del circuito se comportan como las placas conductoras cargadas con signos opuestos, y el relave como el material dieléctrico. También cada una de las partículas sólidas del suelo, producto de la doble capa cargada eléctricamente en sus superficies, se comportan como «micro-capacitores»
- Inductancia, debida al cableado presente y al campo magnético que emana del material ferroso.

La configuración del circuito puede ser bastante compleja, difícil de conocer o teorizar, y puede contar con más elementos de los mencionados, sean éstos resistivos o capacitivos.

El nivel de oposición a la corriente del circuito depende de la frecuencia de la señal alterna debido a los fenómenos de resonancia que presentan los condensadores, los cuales discriminan señales a bajas frecuencias, e inductores, que rechazan señales a altas frecuencias. Como resultado, se produce lo que se llama filtro electrónico, en que una de las señales, en este caso la continua, se ve atenuada a determinados rangos de frecuencias sinusoidales y con libertad de paso a otros intervalos. La curva de filtrado está descrita por la denominada función de transferencia, cuya fórmula matemática depende de la configuración del circuito equivalente de impedancias, y cuyos valores numéricos representan las ganancias, siendo éstas la razón entre la señal de salida efectiva y la señal de excitación o entrada.

Dado que el voltaje continuo es el responsable de la ocurrencia neta de las reacciones, y a medida que éste disminuye, la señal sinusoidal permanece cada vez más centrada en el eje horizontal de la gráfica, haciendo que el movimiento neto de las cargas entre un extremo y otro se vaya cancelando entre sí, estos fenómenos electrónicos influyen directamente en la capacidad de remoción de los contaminantes. Por lo tanto, en el presente trabajo se buscará la representación del comportamiento eléctrico de modo de poder manejar de mejor manera la eficiencia de la remediación electrocinética con campo sinusoidal, hipotetizando una posible configuración de circuito equivalente y midiendo indirectamente ganancias experimentales para validar la teoría.

ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA.....	i
AGRADECIMIENTOS.....	ii
RESUMEN.....	iii
ABSTRACT.....	vi
SIMBOLOGÍA.....	ix
INTRODUCCIÓN.....	xii
Capítulo 1. ANTECEDENTES.....	1
1.1. Industria Minera en Chile.....	1
..... 1.1.1. Reseña Histórica	1
..... 1.1.2. Perfil del Sector	4
1.2. Procesos Utilizados para la Producción de Cobre.....	7
..... 1.2.1. Beneficio del Mineral	7
..... 1.2.2. Hidrometalurgia.....	8
..... 1.2.3. Pirometalurgia.....	9
..... 1.2.3.1. Pretratamiento	9
..... 1.2.3.2. Fundición.....	11
..... 1.2.4. Procesos Electroquímicos	12
1.3. Los Relaves y el Medio Ambiente.....	12
..... 1.3.1 Definición y Características de un Relave	12
..... 1.3.2. Depósitos de Relave.....	14
..... 1.3.3. Legislación Aplicable en Chile.....	16
..... 1.3.4. El Conflicto Ambiental y los Riesgos Eventuales	17
..... 1.3.5. Posible Valor Agregado	18
..... 1.3.6. Remediación de Relaves y Suelos	19
..... 1.3.7. Antecedentes de la Remediación Electrocinética	26
..... 1.3.8. Los Relaves de Cobre.....	30
Capítulo 2. TEORÍA.....	31
2.1. El Proceso de Remediación Electrocinética.....	31
2.2. Reacciones Electroquímicas.....	32
2.3. Transferencia de Materia en Interfase Sólido-Electrolito.....	34
2.4. Fenómenos de Transporte Involucrados	36
..... 2.4.1. Electromigración	36
..... 2.4.2. Electroosmosis.....	36
..... 2.4.3. Electroforesis.....	37
..... 2.4.4. Difusión.....	38
..... 2.4.5. Flujo Hidráulico.....	38
2.5. Variables que Influyen en la Remediación Electrocinética	38
..... 2.5.1. Propiedades de la Pulpa	38
..... 2.5.1.1. pH del Medio	38
..... 2.5.1.2. Humedad.	40
..... 2.5.2. Naturaleza Geoquímica del Sedimento	41
..... 2.5.2.1. Densidad de Carga y Potencial Zeta	41
..... 2.5.2.2. Granulometría	41

.....2.5.2.3. Amortiguación de pH.....	42
.....2.5.2.4. Contenido Ferroso.....	42
.....2.5.3. Naturaleza de los Contaminantes	42
.....2.5.3.1. Concentración	42
.....2.5.3.2. Valencia.....	42
.....2.5.4. Material y Arreglo de los Electrodos.....	43
2.6. Mejoras y Variantes de Electrorremediación	43
.....2.6.1. Aditivos.....	43
.....2.6.2. Electrodialisis.....	44
.....2.6.3. Pretratamientos.....	44
.....2.6.3.1. Lixiviación.....	44
.....2.6.3.2. Aplicación de un Campo Eléctrico de Alta Intensidad ..	45
.....2.6.4. Interrupción de la Polarización Interna.....	46
.....2.6.5. Inserción de Placas Bipolares.....	50
.....2.6.6. Tratamiento de Suspensiones.....	51
.....2.6.7. Extracción Secuencial.....	51
.....2.6.8. Procesos de Remediación Híbridos	52
2.7. Parámetros Eléctricos de la Remediación Electrocínética	53
.....2.7.1. Voltaje y Campo Eléctrico.....	53
.....2.7.2. Corriente Eléctrica	54
.....2.7.3. Carga Total y Carga Neta	54
.....2.7.4. Energía y Potencia	56
.....2.7.5. El Circuito Eléctrico y sus Elementos	56
.....2.7.5.1. Resistencia	56
.....2.7.5.2. Capacitancia.....	57
.....2.7.5.3. Inductancia	58
.....2.7.5.4. Modelamiento de Circuitos	59
.....2.7.5.5. Órdenes de Magnitud Estimados para los Elementos ..	65
2.8. Comportamiento Electrónico de los Circuitos	70
.....2.8.1. Dominios.....	70
.....2.8.2. La Función de Transferencia.....	70
.....2.8.3. Los Filtros de Frecuencias	71
Capítulo 3. OBJETIVOS Y ALCANCES.....	73
3.1 Objetivo General.....	73
3.2 Objetivos Específicos.....	73
3.3 Alcances.....	73
Capítulo 4. DESARROLLO ANALÍTICO	74
4.1. Modelamiento de la Función de Transferencia Teórica	74
4.2. Modelamiento de la Función de Transferencia sin Medidores Capacitivos	78
Capítulo 5. HIPÓTESIS.....	80
Capítulo 6. MATERIALES Y MÉTODOS.....	81
6.1 Diseño de Experimentos.....	81
6.2 Materia Prima.....	82
6.3 Reactivos.....	83
.....6.3.1 Ácido Sulfúrico Concentrado al 95 – 97% en Peso	83

.....6.3.2 Ácido Sulfúrico Solución 1 [M].....	83
.....6.3.3 Ácido Sulfúrico Solución 5% V/V.....	83
.....6.3.4 Ácido Clorhídrico al 37% en Peso.....	83
.....6.3.5 Ácido Nítrico al 65% en Peso.....	83
.....6.3.6 Sulfato de Cobre Pentahidratado.....	83
.....6.3.7 Agua Destilada.....	83
.....6.3.8 Tiras Indicadoras Universales de pH.....	84
.....6.3.9 Soluciones para pH-metro.....	84
6.4 Equipamiento Planta Piloto.....	84
.....6.4.1 Celda Electroquímica.....	84
.....6.4.2 Fuentes de Poder.....	85
.....6.4.2.1 Fuente de Poder AC/DC DYME 21V 2A.....	85
.....6.4.2.2 Fuente de Poder Fabricación DIQA.....	87
.....6.4.3. Equipos de Medición Principales.....	88
.....6.4.3.1 Medidor de Cargas.....	88
.....6.4.3.2 Multímetro.....	89
.....6.4.3.3. Culombímetro Electroquímico.....	91
.....6.4.3.4 Osciloscopio.....	92
.....6.4.4 Elementos Auxiliares.....	92
6.5 Equipamiento Secundario.....	93
.....6.5.1 Molino de Bolas.....	93
.....6.5.2 Tamices y Agitador.....	94
.....6.5.3 Estufa de Secado.....	95
.....6.5.4. Agitador Orbital.....	96
.....6.5.5 Autoclave.....	96
.....6.5.6 Espectrofotómetro de Absorción Atómica.....	97
.....6.5.7. pH-metro.....	97
.....6.5.8 Balanzas Electrónicas.....	98
.....6.5.9 Campana con Extractor de Aire y Vidrio Protector.....	98
6.6 Material de Laboratorio.....	99
6.7 Elementos de Protección Personal.....	99
6.8 Procedimientos de Planta Piloto.....	99
.....6.8.1 Preparación del Relave.....	99
.....6.8.2. Montaje de la Celda.....	100
.....6.8.3 Puesta en Marcha de la Planta Piloto.....	100
.....6.8.4 Consideraciones Durante la Marcha Experimental.....	101
.....6.8.4.1 pH del Catolito.....	101
.....6.8.4.2 Nivel de los Electrolitos.....	102
.....6.8.4.3 Estado del Multímetro.....	102
.....6.8.5 Finalización de la Experiencia y Desarme del Circuito.....	102
Capítulo 7. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	104
7.1. Caracterización Geoquímica del Relave.....	104
7.2. Análisis Perfiles de Corriente Experimentales.....	107
7.3. Obtención de Funciones de Transferencia Experimentales.....	121
7.4. Consumo Energético.....	124
Capítulo 8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	127
REFERENCIAS.....	129

Anexo A. PROCEDIMIENTOS COMPLEMENTARIOS.....	133
A.1 Medición de pH del Relave.....	133
A.2 Determinación de Cobre Soluble.....	133
A.3 Determinación de Cobre Total.....	133
A.4 Distribución de Tamaño de Partículas	134
A.5 Procedimiento Culombimétrico.....	134
Anexo B. OBTENCIÓN DE LAS FUNCIONES DE TRANSFERENCIA.....	136

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1.1. Participación % de la minería en el PIB y evolución del precio internacional del cobre en [centavos/lb], años 2004-2017.....	5
Ilustración 1.2. Producción de cobre en Chile, en [MM TM], años 2008-2017.....	5
Ilustración 1.3. Exportaciones por sectores, respecto al valor en moneda FOB, año 2017..	6
Ilustración 1.4. Diagrama de flujo de extracción por solventes del cobre.....	9
Ilustración 1.5. Proceso de flotación.	11
Ilustración 1.6. Ejemplos de obras de depósito de relaves.	15
Ilustración 1.7. Diagrama de flujo del proceso de lavado de suelos.	22
Ilustración 1.8. Esquema de la remediación electrocinética.	23
Ilustración 1.9. Esquema de la vitrificación in situ.	26
Ilustración 1.10. Ejemplo de configuración escalonada de electrodos para una electrorremediación de TCE en Estados Unidos.	29
Ilustración 2.1. Diagrama de flujo y fenomenología de transporte del proceso de electrorremediación in situ... ..	31
Ilustración 2.2. Modelo predictivo y valores experimentales de pH a lo largo de una celda de remediación electrocinética	33
Ilustración 2.3. Representación de la doble capa y el potencial eléctrico, para un suelo bajo el punto de carga cero.	35
Ilustración 2.4. Modelo idealizado de flujo electroosmótico en una celda electrocinética, según teoría de Helmholtz–Smoluchowski, para un suelo sobre el punto de carga cero	37
Ilustración 2.5. Gráfico de solubilidad [mg/L] vs pH, de metales hidroxidados y metales sulfurados.	40
Ilustración 2.6. Diagrama de Pourbaix de calcopirita en agua, a 25 [°C]	45
Ilustración 2.7. Representación de una función de voltaje continuo.....	46
Ilustración 2.8. Representación del fenómeno de polarización.	46
Ilustración 2.9. Representación de una función de voltaje alterno.....	47
Ilustración 2.10. Representación de una función de voltaje mixto continuo-alterno.....	48
Ilustración 2.11. Comportamiento del voltaje y la corriente en el sistema sin y con aplicación de pulsos.... ..	49
Ilustración 2.12. Fenómenos de transporte de los iones durante los instantes de encendido y apagado del voltaje pulsado.....	49
Ilustración 2.13. Representación de la función de voltaje mixto continuo-alterno y pulsado	50
Ilustración 2.14. Comportamiento de una placa bipolar inserta dentro de una celda.....	51
Ilustración 2.15. Comparativa entre las definiciones de integral neta e integral total, para una función arbitraria.	56
Ilustración 2.16. Circuito en serie.....	61
Ilustración 2.17. Circuito en paralelo.....	61
Ilustración 2.18. Modelo de circuito para el sistema partícula sólida-electrolito.. ..	61

Ilustración 2.19. Modelo macroscópico del circuito de la celda de remediación electrocinética.....	62
Ilustración 2.20. Modelo de circuito para una celda de electrólisis de agua.	62
Ilustración 2.21. Modelo de impedancia de salida propuesta para la remediación electrocinética de un relave.....	64
Ilustración 2.22. Modelo de circuito para una celda culombimétrica.	63
Ilustración 2.23. Modelo del circuito completo de remediación electrocinética... ..	64
Ilustración 2.24. Tipos de filtros de frecuencias.. ..	72
Ilustración 6.1. Fuente de poder DYME 21V- 2A, panel delantero.....	86
Ilustración 6.2. Fuente de poder DYME 21V- 2A, panel trasero.....	87
Ilustración 6.3. Fuente de poder DIQA.. ..	88
Ilustración 6.4. Medidor de cargas. Depto Física UTFSM.....	89
Ilustración 6.5. Multímetro Aktakom® AMM-1139.. ..	90
Ilustración 6.6. Culombímetro electroquímico... ..	92
Ilustración 6.7. Osciloscopio Instek® GDS-1022.....	93
Ilustración 6.8. Molino de Bolas Joy® Denver.....	94
Ilustración 6.9. Tamizador y tamices GILSON CO®.	95
Ilustración 6.10. Estufa de secado, laboratorio de electroquímica LOU.....	95
Ilustración 6.11. Agitador Orbital FINEPCR® SH30.....	96
Ilustración 6.12. Autoclave Certoclav® S2.	97
Ilustración 6.13. EAA Varian® SpectrAA 55.. ..	97
Ilustración 6.14. pH-metro ThermoScientific® Orion® PerpHect 370.. ..	98
Ilustración 6.15. Interconexión de todos los elementos del circuito experimental	101
Ilustración 7.1. Curva acumulativa granulométrica, ensayo n° 1	105
Ilustración 7.2. Curva acumulativa granulométrica, ensayo n° 2.. ..	105
Ilustración 7.3. Curva acumulativa granulométrica, ensayo n° 3.. ..	106
Ilustración 7.4. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 1,07 [V/cm], voltaje continuo.....	107
Ilustración 7.5. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 1,07 [V/cm], 50 [Hz].. ..	108
Ilustración 7.6. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 1,07 [V/cm], 523 [Hz].....	108
Ilustración 7.7. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 1,07 [V/cm], 1000 [Hz]. ..	109
Ilustración 7.8. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 1,07 [V/cm], 1510 [Hz]. ..	109
Ilustración 7.9. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 1,07 [V/cm], 2000 [Hz]. ..	110
Ilustración 7.10. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 1,07 [V/cm], 2500 [Hz]. ..	110
Ilustración 7.11. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 1,07 [V/cm], 3990 [Hz]. ..	111

Ilustración 7.12. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 1,07 [V/cm], 6010 [Hz].	111
Ilustración 7.13. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 1,07 [V/cm], 7030 [Hz]. Fuente: elaboración propia	112
Ilustración 7.14. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 1,07 [V/cm], 9710 [Hz].	112
Ilustración 7.15. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 2,03 [V/cm], voltaje continuo.	113
Ilustración 7.16. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 2,03 [V/cm], 25,1 [Hz].	113
Ilustración 7.17. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 2,03 [V/cm], 50,3 [Hz].	114
Ilustración 7.18. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 2,03 [V/cm], 151 [Hz].	114
Ilustración 7.19. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 2,03 [V/cm], 504 [Hz].	115
Ilustración 7.20. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 2,03 [V/cm], 754 [Hz].	115
Ilustración 7.21. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 2,03 [V/cm], 1010 [Hz].	116
Ilustración 7.22. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 2,03 [V/cm], 2030 [Hz].	116
Ilustración 7.23. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 2,03 [V/cm], 4040 [Hz].	117
Ilustración 7.24. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 2,03 [V/cm], 5070 [Hz].	117
Ilustración 7.25. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 2,03 [V/cm], 7050 [Hz].	118
Ilustración 7.26. Gráfico de la función de transferencia experimental obtenida a 1,07 [V/cm].	122
Ilustración 7.27. Gráfico de la función de transferencia experimental obtenida a 2,03 [V/cm].	122
Ilustración 7.28. Potencias específicas consumidas a 1,07 [V/cm].	125
Ilustración 7.29. Potencias específicas consumidas a 2,03 [V/cm].	126

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Exportaciones de la minería Chilena, en millones de USD FOB, año 2017.	6
Tabla 1.2. Producción minera en Chile, respecto al resto del mundo, año 2017.....	7
Tabla 1.3. Precios internacionales nominales anuales de los metales, años 2014 – 2017. ...	7
Tabla 1.4. Composición geoquímica típica de un relave en seco.	14
Tabla 1.5. Métodos de remediación de suelos contaminados.....	21
Tabla 2.1. Órdenes de magnitud de los elementos del circuito de celda experimental.	66
Tabla 2.2. Órdenes de magnitud de los elementos del circuito de celda experimental, continuación.	67
Tabla 2.3. Órdenes de magnitud de los elementos de circuito en experimentos de trabajos anteriores.	68
Tabla 2.4. Órdenes de magnitud de los elementos de un circuito a escala industrial de electrorremediación.....	69
Tabla 2.5. Funciones y elementos en los tres dominios..	70
Tabla 6.1. Plan experimental para el trabajo de investigación.	82
Tabla 6.2. Especificaciones técnicas respectivas a la medición de corriente del multímetro.	91
Tabla 7.1. Tamaño de las partículas y coeficientes característicos de las curvas acumulativas.	107
Tabla 7.2. Ganancias de la señal continua experimental, para cada frecuencia..	121
Tabla 7.3. Parámetros arrojados por modelo de ajuste de mínimos cuadrados para la función de transferencia.	123
Tabla 7.4. Potencias específicas consumidas en remediación – promediadas en tiempo -.	125

Capítulo 1 . ANTECEDENTES

=====

1.1. Industria Minera en Chile

1.1.1. Reseña Histórica [1]

La minería en nuestro país se remonta hacia la época precolombina, cuando los atacameños en el Norte Grande extraían menas de cobre y de oro y las fundían en hornos para obtener los metales. También realizaban fusiones para la aleación que implica el bronce. La exploración de los conquistadores europeos estuvo basada en la búsqueda de las riquezas minerales en estos territorios, ya que habían llegado noticias a oídos suyos sobre su existencia. La explotación de estos recursos con mano de obra esclavizada permitió financiar las primeras etapas de la Colonización.

Varias ciudades chilenas fueron fundadas cerca de los lavaderos de oro del siglo XVI, donde se llegaron a extraer 2 [ton/año] de este metal precioso. Esto conllevó a una sobreexplotación, la cual, sumada a la disminución en la mano de obra y las derrotas de los indígenas sobre los españoles al sur del Biobío, hizo que los colonizadores abandonaran la minería y volvieran su supervivencia en la agricultura. Pero a su vez, la explotación de los lavaderos otorgó las riquezas que permitieron el desarrollo del resto de las actividades, pudiendo constituirse la Capitanía.

En el siglo XVII, la minería ocupó un lugar detrás de la agricultura debido al volcamiento en la necesidad alimentaria, es en esta última actividad que basaban las exportaciones, además la explotación mineral se tuvo que desplazar al norte debido a los conflictos de los colonos con los araucanos, y también por las posteriores batallas independentistas. En la Colonia la legislación permitía la propiedad de un yacimiento a cualquiera que lo inscribiera y lo mantuviera en funcionamiento, lo que fue aprovechado por los españoles de menos recursos y los mestizos. El enfoque acá estuvo puesto en el oro, la plata y el cobre, además del mercurio para la refinación del segundo metal precioso.

Durante la Colonia, el cobre se extraía a pequeña escala, llegando a producirse entre 1500 y 2000 [ton/año], en ese entonces era usado para fabricar utensilios, decoración, artillería y monedas. Pero por aquella época aún no se contaba con la tecnología para obtener concentrados de cobre, por lo que se vendía en forma de ejes, lo que castigaba su valor.

El siglo XVIII se caracterizó por el comienzo del carácter gremial de la minería, apoyado por el Gobierno Colonial. Pero por otra parte un informe, encargado por el Real Tribunal de Minas a Juan Egaña, daba cuenta del poco aprovechamiento de la riqueza mineral de Chile, dada una pobre tecnología.

Sin embargo, llegada la Independencia al país, se vivió un auge del sector minero, al igual que en el caso de otras materias primas, ya que se terminaron trabas al comercio internacional, propias de la Colonia. Así, la exportación de cobre a Inglaterra pasó de 60 a 12 700 [ton/año] a mediados del siglo XIX. Sumado a ello, la incorporación del horno de reverbero, que permitió por primera vez en 1831 obtener concentrado de cobre en Chile, dio impulso y aventajó la producción de este metal.

La Revolución Industrial también contribuyó al resurgimiento de la minería nacional, dando origen a los ciclos de la plata y el carbón. Así, este sector de actividad empezó a prevalecer en las exportaciones del siglo XIX. El ciclo de la plata se basó en descubrimientos de grandes yacimientos, a principios del 1800 se producían 10 [ton/año] en Chile, llegando a un promedio de 150 [ton/año] entre 1867 y 1900, y a un *peak* de 220 [ton] en 1887, pero cayendo a menos de la mitad al final del siglo. El carbón se empezó a explotar en 1841, se partió extrayendo 4000 [ton/año], cifra que, tras la apertura de nuevas minas, creció rápidamente hasta la exportación de 22 000 [ton] en 1854, número que se triplicó a fines de ese siglo.

Por si fuera poco, sumado a la Revolución Industrial, el descubrimiento del electromagnetismo por esa época hizo crecer de forma exponencial la demanda global de cobre, el cual ahora es utilizado en cableados y motores. A mediados del siglo XIX, Chile se convirtió por primera vez en el principal productor a nivel mundial del metal rojo.

La minería y las obras públicas tales como vías ferroviarias y puertos con su respectivo equipamiento, tenían una relación simbiótica entre ellas, la primera entregó los recursos necesarios para efectuar las segundas, lo que a su vez hizo que los metales pudieran llegar más lejos y a mayor diversidad de locaciones, y así sucesivamente. Las utilidades del área minera también permitieron el desarrollo de mayor infraestructura y tecnología agropecuaria y vitivinícola, contribuyendo así a estos sectores también.

Hacia 1870 se empiezan a extinguir los yacimientos con altas leyes de cobre y a esto se agrega una crisis internacional que haría caer los precios del metal rojo. Pese a ello, al poco tiempo, el triunfo en la Guerra del Pacífico llevó a Chile a apoderarse de territorios abundantes en yacimientos de salitre, consiguiendo prácticamente un monopolio en este mineral, que por esta época tenía alta demanda mundial, ya que con éste se fabricaban fertilizantes y explosivos. En cuanto a los fertilizantes cabe destacar que su consumo global estaba al alza, debido a que los avances en medicina y en urbanización provocaron una explosión demográfica, por lo que se necesitaba optimizar cada vez más los cultivos para la producción de alimentos para aquella creciente población. En tanto, que los constantes conflictos bélicos en Europa hacia fines del siglo XIX y la Primera Guerra Mundial a principios del siglo XX, requerían gran producción de municiones. El salitre por aquel entonces necesitaba menor tecnología y mayor mano de obra para su proceso que el cobre.

Durante el ciclo del salitre entre 1880 y 1930, Chile se transformó en su mayor productor mundial. La tasa de crecimiento anual de extracción fluctuó alrededor del 6%. El salitre

representaba el 40% de las exportaciones, llegando a un 70% durante la Primera Guerra Mundial. La contribución de su comercialización al PIB era aproximadamente un 30%. Gracias a este nitrato la renta per cápita aumentó un 27,6%. Representaba el 50% de los impuestos del país, con lo que el gobierno aumentó su gasto público en bienestar social. Desde aquí, los inversionistas extranjeros comenzaron a ocupar un rol relevante.

Cuando se logró obtener nitrato sintético industrial, la extracción de salitre natural dejó de ser rentable, pasando nuestro país de generar 2,5 millones [ton] a un precio de 45 [USD/ton] en 1925 a producir 800 [M ton] a 19 [USD/ton] en 1934. Fue entonces que la minería se volvió al cobre, habiendo ya tecnologías, provenientes de Estados Unidos, que permitían su extracción a leyes inferiores al 7%, incluso en rangos de entre el 1 y el 2%, además se incorporó el proceso de flotación para el metal sulfurado, inventado en 1901. Por otro lado ya se habían construido El Teniente en 1904 y Chuquibambilla en 1911, grandes minas que constituían el 80% de la producción que en 1924 alcanzaba 185 [M ton].

Con los excedentes del cobre, el gobierno genera políticas para estimular las inversiones y el aumento de la producción, por ejemplo la creación de la Corporación de Fomento de la Producción – CORFO – en 1939

En la Segunda Guerra Mundial el 18% del cobre utilizado en el conflicto era de origen chileno, situándose nuestro país como el segundo productor a nivel global.

En 1961 se empezó a discutir sobre una posible poca expansión de la producción de empresas extranjeras que operaban en Chile en relación con los intereses de nuestro país, proceso que culmina con la nacionalización del cobre en 1971. En 1976 nace Codelco, para la administración de la gran minería del cobre. En 1977 se permite el aporte de capitales extranjeros en las empresas nacionalizadas. La siguiente década estaría enfocada más en la exploración que en la explotación, dadas las crisis económicas mundiales y los conflictos políticos de la época, que disminuían la confianza en la inversión. En 1982 la minería se abre nuevamente a la inversión privada, coexistiendo con Codelco. La minería despegó coincidiendo con el retorno a la democracia, gracias a cuantiosas inversiones. También aquí hay un auge en la exploración que duplica las reservas de cobre conocidas.

Mientras tanto en el siglo XX también se comenzaron a explotar el molibdeno y el hierro. En 1939 comienza la recuperación del primero, llegando la producción a 1 000 [ton/año] en 1950, con la incorporación de nuevas plantas se alcanzan las 4 600 [ton/año] en 1966, hasta que en 1977 Chile llegó a ser el tercer oferente de molibdeno en el mundo superando las 10 [M ton/año]. Al bordear mediados de siglo, la producción de hierro era de 2 [MM ton/año] con una ley superior al 60%, luego la exportación se intensifica hasta lograr 12 [MM ton/año], posteriormente las exigencias de mayor calidad por parte de los compradores disminuyeron la exportación de mineral bruto para sustituirla por un producto de mayor calidad como lo son los pellets.

La gran minería del cobre alcanza tasas de crecimiento de 6% entre 1998 y 2002, que doblan el 3% del aumento del PIB anual. Así, la participación de la minería en el PIB pasó de 8% en 1997 a 10% en el 2000.

Entre 2003 y el 2014 se dio lo que se denominó el «Súper Ciclo del *Commodity* Cobre». El metal rojo alcanzó por primera vez 1 [USD/lb] en 2003, superando los 4 [USD/lb] en 2008 y llegando a 4,6 [USD/lb] en 2011. Como consecuencia, por esos años, la economía chilena crecía a un 5% anual. En dicha década, el país pasó de un PIB de 77 800 millones [USD] a más de 258 millones [USD]. En 2010 China se convierte en el principal socio comprador de Chile, pero pronto vendría la ralentización de la tasa de crecimiento del gigante asiático, la crisis del euro y la lenta recuperación estadounidense, con lo que el 2014 el metal empezó a bajar los 3 [USD/lb], llegando el 2016 a menos de 2 [USD/lb].

En la última década se han judicializado y paralizado varios proyectos de inversión fruto de una mayor exigencia de la comunidad en materia ambiental y social. Por otra parte, se han incrementado los precios de los principales insumos de la minería, tales como el agua y la energía, siendo así los propósitos de la industria ya no son aumentar la producción, si no reducir costos. Es por todo eso que las mineras han comenzado a echar mano a recursos más sustentables como la desalinización del agua de mar y el uso de energías renovables no convencionales – ERNC – instalando parques fotovoltaicos y eólicos.

Actualmente en nuestro país se trabaja en estudios de modelos de negocios de explotación de litio de los salares, siempre bajo el concepto de sustentabilidad

1.1.2. Perfil del Sector [2][3][4]

La minería en nuestro país se clasifica de la siguiente forma:

- Según la naturaleza del mineral: metálica y no-metálica, también puede entrar una tercera categoría que son los combustibles tales como el carbón
- Según tamaño de la empresa: pequeña, mediana y gran escala

Este sector participa en forma relevante en la economía nacional, siendo, el año 2017, su participación en el PIB de un 10,1%, en tanto que el cobre por si sólo alcanzó el 9% del PIB.

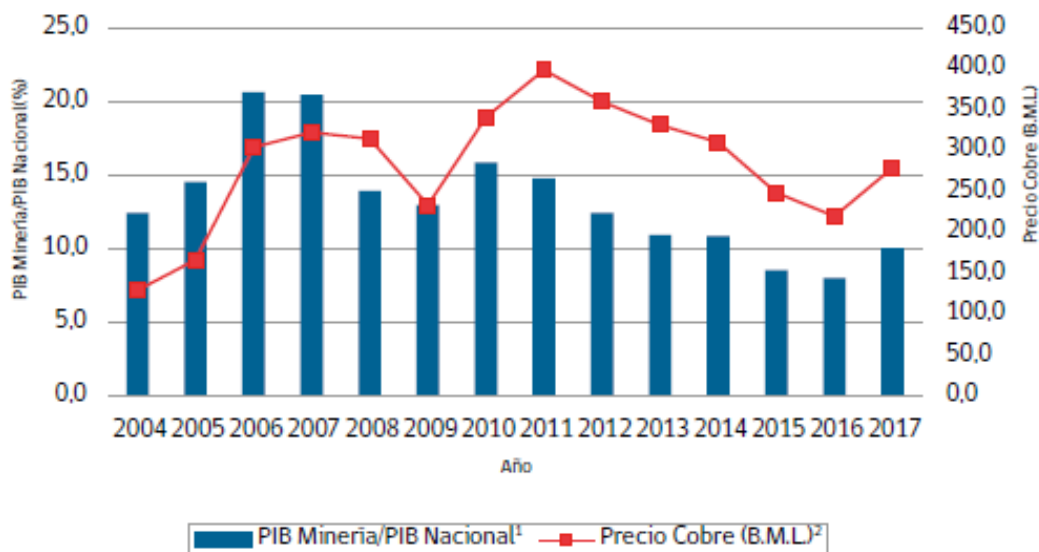


Ilustración 1.1. Participación % de la minería en el PIB y evolución del precio internacional del cobre en [centavos/lb], años 2004-2017. Fuente: Banco Central de Chile y Cochilco

El principal producto de la minería chilena es el cobre, en 2017 se produjeron 5 558 [M TM] del metal, lo que significaron exportaciones de 33 852 [MM USD FOB], representando el 49,6% del total de las embarcaciones medidas en la moneda estadounidense – porcentaje que en la última década ha bordeado el 50,8±3,2% -

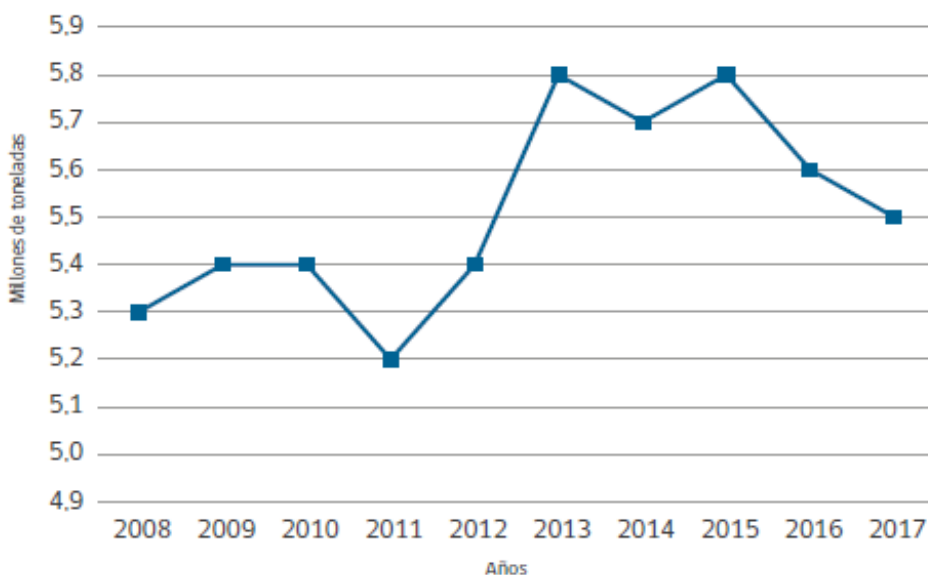


Ilustración 1.2. Producción de cobre en Chile, en [MM TM], años 2008-2017. Fuente: SERNAGEOMIN

El principal destino de las exportaciones de cobre chileno lo constituye China con un 42,2% respecto al total en dólares FOB, le siguen Japón con un 9,4%, luego Estados Unidos con 9,3% y en cuarto lugar Corea del Sur con 8,2%, valores del año 2017.

El valor de las exportaciones de la minería chilena fue de 38 287,5 [MM US FOB] en 2017, lo que significó un aumento del 21,8% respecto del 2016, ya que, pese a que las cantidades generadas de metales como el cobre, el oro y la plata disminuyeron – en el caso del metal rojo, cayeron en 42 [M TM] –, sus precios internacionales a su vez crecieron, por ejemplo las cotizaciones del cobre y del molibdeno, que juntos representan el 90% de los envíos al extranjero, subieron cada una en aproximadamente un 27%.

Tabla 1.1. Exportaciones de la minería Chilena, en millones de USD FOB, año 2017.
Fuente: Banco Central de Chile

Mineral	Embarques Año 2017 [MM US FOB]	Embarques %
Cobre	33 851,6	88,4
Hierro	1 005,2	2,6
Salitre + Yodo	427	1,1
Molibdeno	986	2,6
Oro	673,9	1,8
Plata	274,5	0,7
Otros	1 069,3	2,8
Total	38 287,5	100

El total de los productos mineros significan el 56% del total de exportaciones chilenas en dólares FOB, valor del 2017.

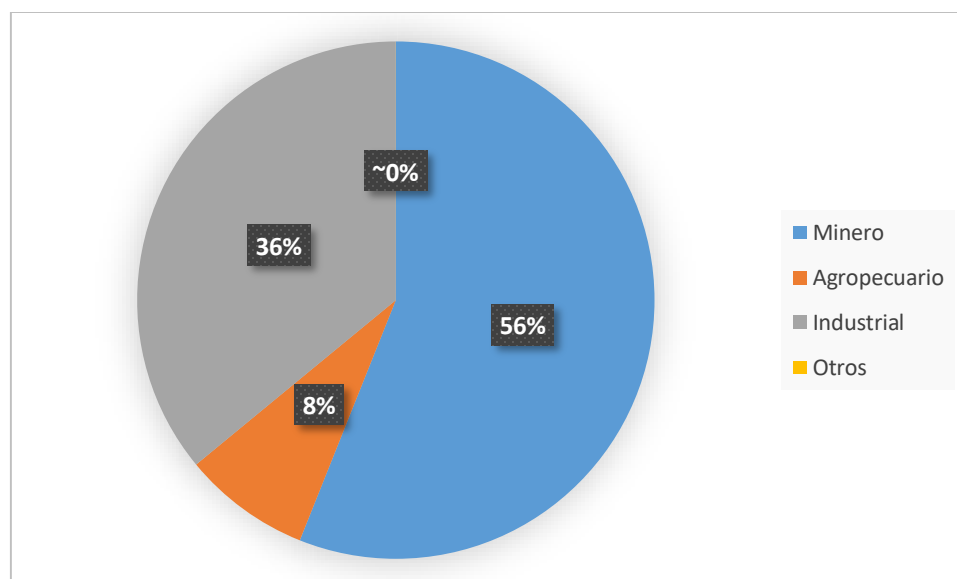


Ilustración 1.3. Exportaciones por sectores, respecto al valor en moneda FOB, año 2017.
Fuente: Banco Central de Chile

Chile en 2017 fue el principal productor en el mundo de cobre, renio, salitre, y yodo. Además, el mismo año, nuestro país es el segundo productor global de molibdeno, el segundo de minerales de litio, el tercero del boro y el sexto de la plata

Tabla 1.2. Producción minera en Chile, respecto al resto del mundo, año 2017. Fuente: SERNAGEOMIN

Mineral	Producción Año 2017	Participación Mundial Chile
Cobre	5 558 [M TM]	27,9% - 1°
Yodo elemental	17976 [TM]	61,4% - 1°
Molibdeno	62 454 [TM]	21,1% - 2°
Litio compuestos	15 114 [TM]	34,4% - 2°
Boro	607 [M TM]	6,1% - 3°
Plata	1 319 [TM]	5,2% - 6°
Oro	38 [TM]	1,2% - 15°

Respecto a los precios internacionales, casi todos los metales han tenido un alza en 2017 comparando con 2016, destacándose el desempeño del cobre y molibdeno

Tabla 1.3. Precios internacionales nominales anuales de los metales, años 2014 – 2017. Fuente: COCHILCO

Año \ Metal	Cobre [USD/lb]	Oro [USD/ozt]	Plata [USD/ozt]	Molibdeno [USD/lb]	Plomo [USD/lb]	Zinc [USD/lb]
2014	3,1126	1 265,60	19,08	11,39	95,07	98,18
2015	2,4923	1 158,96	15,68	6,65	80,90	87,47
2016	2,2056	1 250,71	17,14	6,48	84,89	95,02
2017	2,7968	1 257,78	17,05	8,21	105,12	131,36

1.2. Procesos Utilizados para la Producción de Cobre [5] [6] [7]

1.2.1. Beneficio del Mineral

La etapa de beneficio consiste en preparar los minerales para hacerlos manejables en procedimientos posteriores de concentración y purificación, separándolos de la mayor cantidad posible de material inservible – esto es, sin contenido del metal de interés y por lo tanto sin valor económico – y mejorando condiciones como por ejemplo al afinar y homogeneizar la granulometría. Para el cobre la fase de beneficio se divide en las siguientes subetapas:

- Exploración del yacimiento. Corresponde a la aplicación de conocimientos y técnicas de geología y mineralogía para determinar la existencia de la mena que contiene el

mineral de interés, el tipo y la ley del cobre. Aquí se descubre si se trata de una mena de cobre oxidada o sulfurada, lo que establecerá el procesamiento a seguir, sea la hidrometalurgia o pirometalurgia, respectivamente. Por otra parte, descubriendo las características del yacimiento, se puede evaluar la factibilidad técnico-económica para explotarlo.

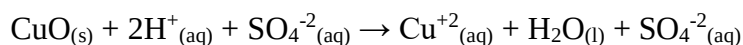
- Extracción del mineral. Se hace a través de tronaduras ubicadas dentro de perforaciones en las cercanías de las menas, las cuales se programan electrónicamente. Los trozos resultantes deben estar distribuidos homogéneamente y medir no más de 1 [m] de diámetro para ser llevadas a las fases posteriores. Se seleccionan los fragmentos de roca que contienen el mineral de cobre, y se desechan los demás que no lo poseen, estos últimos constituyen el estéril o lastre. La razón lastre/mineral es de 3 a 1 aproximadamente. Hay dos formas de explotar una mina:
 - A cielo abierto, cuando la capa de estéril superficial tiene poco espesor. Las menas que suelen estar más cerca de la superficie terrestre son las oxidadas
 - Subterránea, cuando el mineral en cuestión está a mucha profundidad bajo el lastre. Las especies que suelen encontrarse muy por debajo de la superficie son las sulfuradas
- Chancado. Consiste en una conminución gruesa en que se reduce y nivela el tamaño de los fragmentos que inicialmente comprenden diámetros de entre 1 [mm] y 1 [m], hasta llegar a partículas que como máximo midan ½ [in]. El chancado consiste en 3 niveles
 - Fase primaria: reducción hasta 8 [in]
 - Fase secundaria: reducción hasta 3 [in]
 - Fase terciaria: reducción hasta ½ [in]

1.2.2. Hidrometalurgia

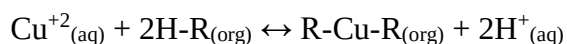
La hidrometalurgia es un conjunto de operaciones en que los metales se extraen con soluciones, con el fin de liberarlos, de concentrarlos o de purificarlos. En el caso del cobre se aplica a sus óxidos

- Lixiviación. Las soluciones lixiviantes pueden ser ácidas, alcalinas o salinas, y extraen el elemento de interés en su forma iónica. En el caso del cobre, el mineral que contiene su óxido se dispone en pilas las cuales son irrigadas con una solución de ácido sulfúrico, durante 45 a 60 [d], ocurriendo una reacción en que se liberan los cationes del metal, quedando en una concentración de hasta 9 [g/L] en emulsión. Finalmente, la solución colectada por gravedad, se deja en reposo para que decanten impurezas sólidas insolubles, que constituirán un ripio.
- Extracción por solventes. Se distinguen en orgánicos y acuosos. Los extractantes, es decir, los reactivos presentes en la solución orgánica, se clasifican por el tipo de reacción que producen sobre la sustancia de interés, pueden ser aniónicos, solvatantes o ácidos, estos últimos, que consisten en un ácido orgánico, se ocupan en el proceso del cobre. La solución acuosa proveniente de la lixiviación se pone en contacto por

agitación turbulenta con un solvente orgánico altamente selectivo de modo de que se cargue sólo con Cu^{+2} para purificarlo respecto a otros iones que lo acompañaban como lo son Fe^{+2} , Fe^{+3} , Zn^{+2} , Ni^{+2} , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Al^{+3} , Mo^{+6} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{-2} , los cuales quedan en el agua. La solución orgánica se trata con otra solución acuosa, rica en ácido sulfúrico – entre 150 y 200 [g/L] –, con el fin de que la reacción de disolución del ión cúprico en agua se desplace hacia la derecha. Como resultado se quintuplica la concentración de Cu^{+2} en la segunda solución acuosa con respecto a la primera. Tanto la solución lixiviante de H_2SO_4 como la fase orgánica y la fase acuosa reextractante se recuperan pudiendo recircularse.



Reacción de lixiviación



Reacción extracción por solventes

Donde –R– representa una cadena de hidrocarburo

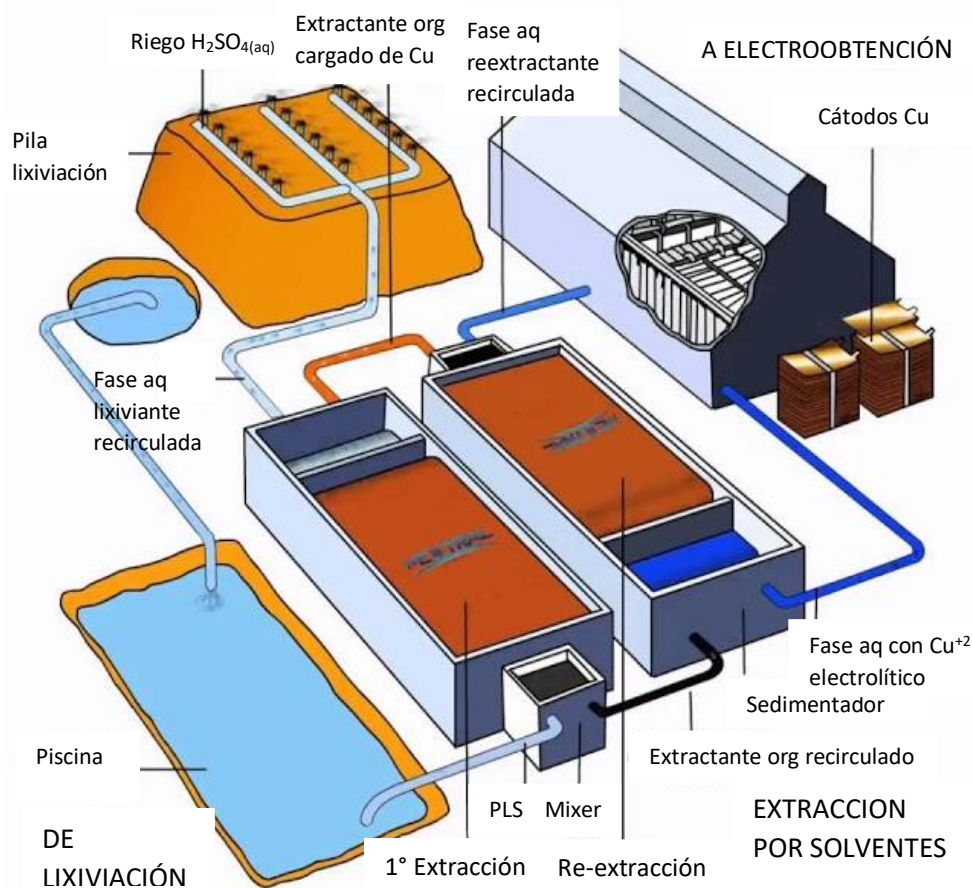


Ilustración 1.4. Diagrama de flujo de extracción por solventes del cobre. Fuente: G. V. Jergensen

1.2.3. Pirometalurgia

1.2.3.1. Pretratamiento

Para el cobre, el tratamiento previo a las reacciones pirometalúrgicas propiamente tales consiste en una segunda conminución, llamada «molienda», y una operación de separación y concentración de mineral rico en el metal mediante hidrofobicidad, denominada «flotación». Estos pretratamientos se pueden considerar clasificados dentro de lo que es una continuación del beneficio de minerales

- Molienda. El material proveniente del chancado es aún más afinado hasta un tamaño de partícula del orden de los cientos de [μm] de diámetro – a un máximo de 0,18 [mm]-. De este modo se aumenta el grado de división entre el mineral de cobre y otras partículas, de forma que la mena pueda ser concentrada y separada en la fase siguiente. Existen subetapas que dependen del tipo de tecnología empleado
 - Molienda con barras. El tambor rotatorio posee barras de acero de 3,5 [in] de diámetro, que caen y se mueven dentro. Cada vez más se prescinde de esta fase para utilizar sólo las que siguen
 - Molienda con bolas. Aquí el equipo está relleno con bolas de acero de 3,5 [in] de diámetro, cada una con un peso de unos 3 [kg], con un tiempo de operación aproximado de 20 [min] por batch.
 - Molienda semiautógena. El equipo recibe material proveniente de un chancado primario, el que se mezcla con agua y cal, combinación que gracias a su abrasividad, y en conjunto con las bolas de acero, desgasta las partículas hasta el orden de los cientos de [μm], en una sola etapa, lo cual aumenta la eficiencia en cuanto a consumo de energía.
- Flotación. Es una operación de separación trifásica sólido-agua-aire, la cual se lleva a cabo en equipos denominados celdas. Antes de alimentar el material molido proveniente de la etapa anterior, se mezcla con 4 tipos de aditivos de acuerdo a sus funciones
 - Colectores y activadores. Estimulan la hidrofobicidad natural de los minerales de cobre y de molibdeno para que se adhiera a las burbujas de aire de la espuma que se forma en la celda
 - Depresores. Opuestos a los colectores, convierten a las sustancias que no son de interés, esto es, la ganga, en hidrófilas para que sean arrastradas junto al agua por el fondo, conformando la corriente de desecho denominada «relave»
 - Espumantes. Se encargan de dar resistencia a las burbujas que se forman a partir del aire soplado al sistema
 - Reguladores de pH. Otorgan el valor básico óptimo para la operación, de modo de que algunas sales sean precipitadas y de ayudar a hundir la ganga

La flotación suele realizarse en etapas en celdas en serie, de las primeras se obtiene una mezcla de minerales de cobre y de molibdeno, y en las posteriores, llamadas

«celdas selectivas», se separan ambos tipos de mineral. Como productos se obtienen un concentrado de cobre y otro de molibdeno, al 31% y el 49%, respectivamente. La pulpa rica en cobre se seca por filtración para ser llevada a la posterior fundición.

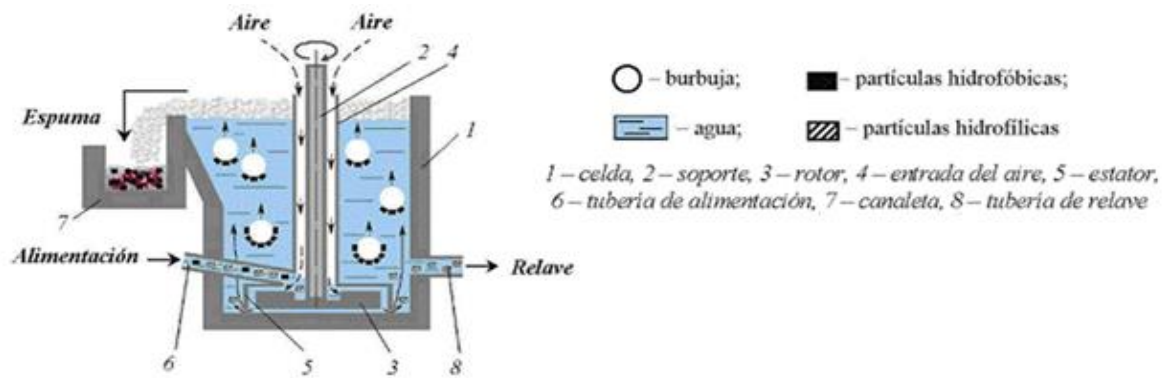


Ilustración 1.5. Proceso de flotación. Fuente: N. Petrovskaya

1.2.3.2. Fundición

Es la zona que consiste en una serie de tres etapas que se caracterizan por altas temperaturas de operación.

- **Fusión.** Aquí es donde el concentrado de cobre al 31% se transforma al estado líquido en un horno a 1200 [°C], de modo de separar los distintos minerales por sus densidades. Los compuestos de cobre tienen el mayor peso específico, de modo que se colectan por el fondo, formando lo que se conoce como «eje», «mata» o «metal blanco». El contenido aproximado de este eje es de 60% de cobre. Es posible realizar la fusión en un horno de reverbero o eventualmente en un horno convertidor «Teniente», en que también se lleva a cabo la separación del mineral de interés de la escoria, lo cual constituiría también la fase llamada «conversión». A modo de catalizador se añade un fundente en base a óxido de silicio, el cual se alea con el hierro conformando Fe_2SiO_4 .
- **Conversión.** Es la fase en que una corriente de aire es soplada al metal de modo de oxigenar el hierro-silicio y el azufre ligados al cobre, formándose magnetita y óxidos de silicio, los que son apartados conformando lo que se conoce como «escoria» - principalmente Fe_2SiO_4 y Fe_3O_4 -, y óxido de azufre gaseoso como subproducto que se utiliza después como materia prima para la generación de ácido sulfúrico. El principal producto de este subproceso es el cobre blíster, cuyo contenido es de entre 96 y 99% del metal.
- **Refino a fuego.** Acá se retira el oxígeno del cobre que alcanzó a ser oxidado en la conversión, mediante una combustión reductora que se alimenta con dicho elemento gaseoso. El combustible utilizado es gas natural. El metal que aquí se obtiene es denominado «cobre RAF» o «ánodo de cobre» y posee una pureza del 99,5 a 99,7%.

1.2.4. Procesos Electroquímicos

Tienen en común ser reacciones electroquímicas para formar cátodos de cobre, donde este metal se deposita a partir de una solución electrolítica de iones Cu^{+2} , reduciéndose en el electrodo negativo de modo de conseguirlo en una muy alta pureza $\geq 99,99\%$.

- Electroobtención. Es el proceso final de la hidrometalurgia, en que los iones Cu^{+2} en solución son atraídos hacia los cátodos para depositarse en forma metálica Cu^0 . Se usan cátodos de soporte y ánodos intercalados entre sí, todos de acero inoxidable. La fuente de electrones para el cobre proviene de la oxidación electrolítica de agua en el electrodo positivo.



- Electrorrefinación. Su fin es separar aún más el cobre RAF obtenido de la fundición pirometalúrgica, liberándolo de otros metales presentes en menores cantidades, que quedan suspendidos en el electrolito en que a la vez ocurre la óxido-reducción del metal rojo, el cual se traslada por acción de la corriente eléctrica, desde el ánodo refinado impuro acompañado de esas otras sustancias, hasta el cátodo, consistente en una delgada lámina de acero o una de cobre inicial, donde se deposita en forma casi pura. Es un ciclo que generalmente dura 10 días. La suspensión mencionada a su vez conforma lo que se conoce como «barro anódico», el cual contiene metales insolubles y/o inoxidables, algunos de estos pueden ser el oro, la plata, el platino, el paladio y el selenio, los cuales se recuperan en otra planta como subproductos de valor comercial.



1.3. Los Relaves y el Medio Ambiente [8] [9]

1.3.1 Definición y Características de un Relave

Un relave, cola o pasivo se define como un residuo propio de algún proceso de la industria minera, por lo general la separación concentradora en húmedo, que muchas veces corresponde a una «flotación». Físicamente se refiere a un sólido finamente pulverizado, ya que ha pasado alguna vez por molindas, o bien a la suspensión de estas partículas en la corriente líquida a la salida de la operación, que constituye una pulpa con $> 50\%$ de humedad. Químicamente es un material abundante en compuestos formadores de las rocas – tales como óxidos de silicio, aluminio, hierro, etc - y pobre en concentración del mineral de interés. De todos modos, pueden contener algunas sustancias tóxicas y/o contaminantes, tales son:

- El mismo mineral de interés, o los que están asociados a éste, los cuales, aunque poco concentrados en comparación al producto principal de la flotación, de todos modos puede constituir niveles, cuantificados en [ppm] de metal, que son considerados contaminantes, sobre todo porque podrían ponerse en contacto con los suelos, agua o aire, con el potencial dañino que adquieren con el arrastre de las sustancias en estos medios.
- Minerales tóxicos desechados que acompañaban a la mena de interés, los que quedaron más concentrados de lo que se podían encontrar en estado natural en el yacimiento, producto de que en etapas anteriores se ha desechado estéril acompañante. Por ejemplo los sulfuros de cobre muchas veces se encuentran asociados a minerales de arsénico y de plomo, y que también podrían ser arrastrados eventualmente a cursos naturales.
- Aditivos de la flotación, por ejemplo, cianuros en el proceso del oro, y cromatos/dicromatos en el caso del cobre.

En otras palabras, los principales contaminantes asociados a un relave son los metales pesados, denominación que tradicionalmente es aplicada a elementos metálicos de la tabla periódica cuyas densidades superan los 5 [g/cm³], pero que, para efectos prácticos medioambientales, se ha extendido a todos aquellos metales y semimetales, con cualquier peso específico, en forma nativa o bien componiendo sulfuros, silicatos, carbonatos, óxidos e hidróxidos, y que aparecen comúnmente asociados a problemas de polución. Algunos son primordiales en pequeñas trazas para la constitución y el metabolismo de los organismos vivos, pero se vuelven nocivos para ellos al elevarse las cantidades, se trata del hierro, el manganeso, el zinc, el boro, el cobalto, el arsénico, el vanadio, el cobre y el níquel; otros en cambio no desempeñan función biológica alguna y son altamente tóxicos, como el cadmio, el mercurio y el plomo.

Más que la cantidad total del metal pesado, importa su concentración y su forma química, es decir su especiación, esta última influye decisivamente en la distribución en los suelos, condicionando su solubilidad, su movilidad en estos y en las aguas superficiales o subterráneas, su biodisponibilidad y consecuente toxicidad y, por tanto, su comportamiento como contaminante potencial.

El Servicio Nacional de Minería y Geología – SERNAGEOMIN -, es el organismo que se ha encargado de regular, fiscalizar, catastrar y analizar geoquímicamente los relaves existentes en el territorio chileno. Según cálculos de la institución, la industria minera genera unos 537 [MM TM/año] de pasivos de flotación.

Tabla 1.4. Composición geoquímica típica de un relave en seco. Fuente: SERNAGEOMIN

Elementos/Compuestos Geoquímicos	Contenido Promedio %	Detalle
Formadores de roca	99,03	SiO ₂ , AlO ₃ , TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , CaO, MgO, MnO, Na ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅ , SO ₃ , Carbonatos (pérdidas por calcinación, PPC)
Metales, metaloides y no metales	0,85	Cobre, Vanadio, Cromo, Cobalto, Níquel, Zinc, Rubidio, Estroncio, Itrio, Zirconio, Niobio, Bario, Plomo, Escandio, Cesio, Hafnio, Tantalio, Torio, Uranio, Arsénico, Molibdeno, Antimonio, Plata, Cadmio, Bismuto, Tungsteno, Oro, Plomo
Lantánidos	0,01	Lantano, Cerio, Praseodimio, Neodimio, Samario, Europio, Gadolinio, Terbio, Disproso, Holmio, Erblio, Tulio, Iterbio, Lutecio

Los relaves se pueden clasificar según la fracción de humedad con la que son depositados y cómo ésta ha sido tratada previamente, de este modo existen:

- Relaves espesados. Antes de su disposición final, pasa por una operación de sedimentación mediante equipos llamados «espesadores», eliminando una porción importante del agua contenida, la cual puede ser reutilizada en la flotación.
- Relaves filtrados. Antes de ser depositado, es secado en filtros hasta un contenido < 20% de humedad, esto es, menor cantidad de agua que el residuo espesado. Al ser almacenado, éste no requiere compactación
- Relaves en pasta. Se trata de tal manera que su humedad sea intermedia con respecto a las situaciones de espesado y de filtrado, esto es, de un 10 a 25% de humedad. Contiene una importante cantidad de partículas sólidas finas, esto significa que la fracción de diámetro inferior a 20 [µm] es > 15%, lo que le confiere una consistencia de pulpa coloidal de alta densidad, que tampoco necesita compactación al disponerlo.

1.3.2. Depósitos de Relave

Los depósitos son las construcciones destinadas a almacenar el relave generado, para aislar sus contaminantes resguardando el ecosistema circundante. Estas obras actualmente deben cumplir requisitos legales que se reseñarán más adelante.

Existen dos tipos de depósitos:

- Tranques. Son aquellas construcciones en que los muros de contención están conformados por la fracción más gruesa del relave sólido, es decir, por sus arenas compactadas, las cuales fueron separadas por hidrociclones de las lamas, partículas más finas que se depositan en la zona interior delimitada.
- Embalses. Son las obras cuyos muros de contención están contruidos con empréstito – tierra y rocas aledañas ajenas al relave - de modo que se dosifica material grueso o granular y se compacta con partículas menos gruesas. Las paredes/taludes internos y la parte superior sobresaliente de los muros son recubiertas con impermeabilizantes. También son llamados embalses las depresiones de terreno que se utilizan para depositar el desecho minero, de este modo sin necesidad de muros.

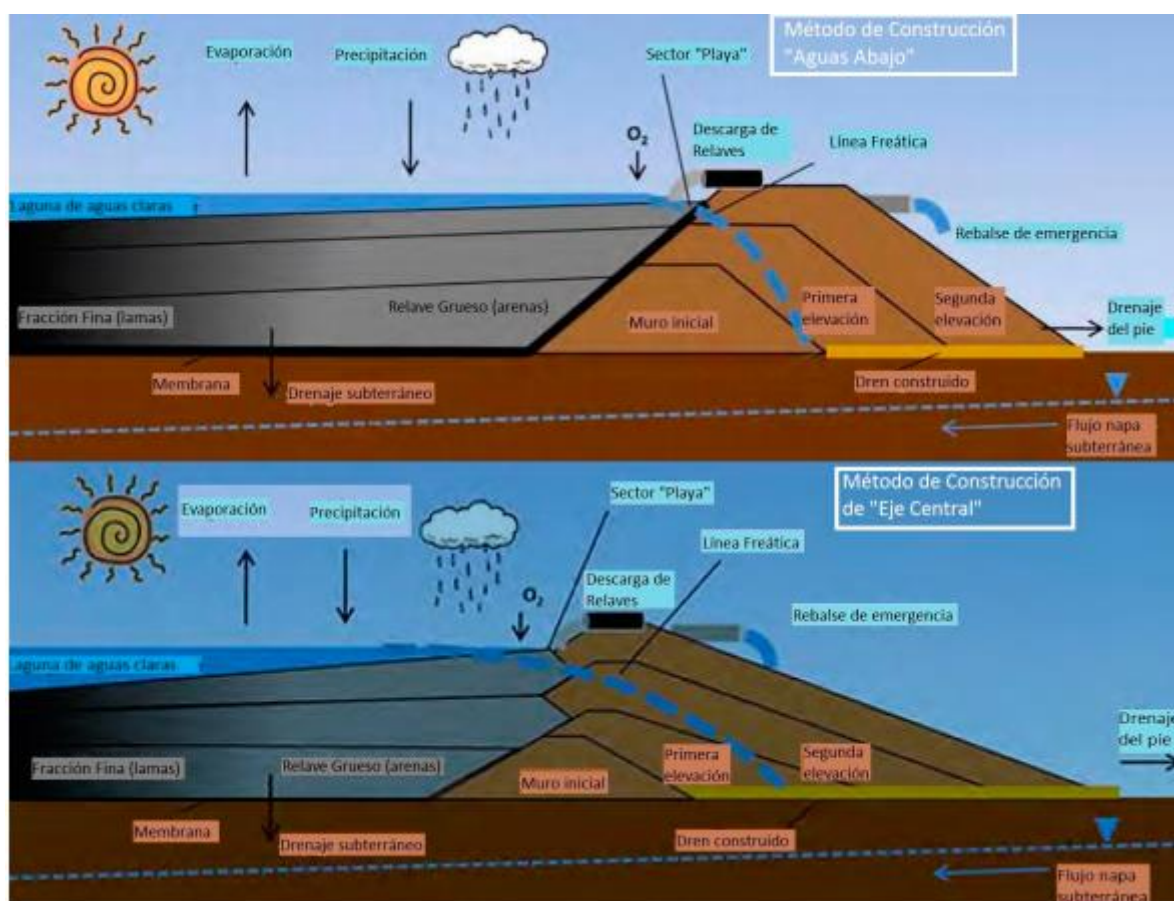


Ilustración 1.6. Ejemplos de obras de depósito de relaves. Fuente: SERNAGEOMIN

Una vez dispuestos los relaves en la cubeta – zona interior -, los sólidos decantan, formándose en la parte superior una laguna de aguas claras, en tanto que el agua que percola a través de los sedimentos es drenada mediante canaletas hacia piscinas en los alrededores, esta agua es recuperada para su reutilización en la flotación y/o evaporada a la atmósfera.

Los muros de contención deben elevarse de forma sobresaliente con respecto al nivel del relave depositado. A medida que se acumula pasivo, a través del tiempo de operación, se va aumentando la altura de los muros.

Al año 2018 se registra la existencia de 718 depósitos en territorio chileno, de los cuales 124 están activos, 437 inactivos – cerrados temporal o definitivamente - , 125 abandonados – sin dueño conocido ni resolución de origen - y de 32 se desconoce su estado. Menos de 30 de estas obras pertenecen a la gran minería, aunque constituyendo el 98,6% de la masa de relaves producida anualmente.

1.3.3. Legislación Aplicable en Chile

Actualmente existe en nuestro país normativa que atañe directamente a los depósitos de los pasivos de la flotación. Se trata del Decreto Supremo 248/2007 «Reglamento para la Aprobación de Proyectos de Diseño, Construcción, Operación y Cierre de los Depósitos de Relave». Básicamente exige asegurar la estabilidad química - que no sean arrastradas sustancias contaminantes, por ninguna vía, de manera de que no lleguen a ponerse en contacto con el ecosistema o las personas - y física - que siempre mantenga su contenido confinado, sin derrumbes ni desbordes - de los tranques y embalses. De esta manera se resguarda el medio ambiente, incluyendo la salud y seguridad de los seres humanos, y se hace uso racional de los recursos naturales. Su aplicación y fiscalización corresponde al SERNAGEOMIN.

El DS 248/2007 se funda en la Ley de ese entonces 19300/1994 «Ley sobre Bases Generales del Medio Ambiente», reemplazada parcialmente después por la Ley 20417/2010 con algunas modificaciones y la creación del Ministerio en la materia y su Servicio de Evaluación Ambiental. Estas normativas regulan el derecho a vivir en un medio ambiente libre de contaminación, su protección, la preservación de la naturaleza y la conservación del patrimonio ambiental.

Reglamentos relacionados con el DS 248/2007 son el Decreto Supremo 95/2001 de ese entonces que actualiza el Sistema de Evaluación de Impacto Ambiental – SEIA -, el cual fue revisado nuevamente bajo el Decreto Supremo 40/2012. El SEIA es un instrumento que permite considerar el ámbito medioambiental en el diseño y la operación de todo proyecto, obra y actividad, sea pública o privada, evaluando y certificando que son compatibles y cumplen con los requisitos ambientales que les son aplicables, haciendo que se prevengan los daños, o que se mitiguen en el caso de que ya hayan sido generados. En la actualidad está a cargo del Servicio de Evaluación Ambiental – SEA -, el cual estudia los proyectos. El DS 40 le asigna al SERNAGEOMIN la competencia específica en relación al artículo n°135, «permiso para la construcción y operación de depósitos de relave». Así, SERNAGEOMIN posee Competencia Ambiental, participando activamente en los proyectos mineros que ingresan al SEIA. Por lo tanto, la entidad minera lleva a cabo una evaluación sectorial, y a su vez el organismo medioambiental revisa todo lo relacionado con la seguridad de las obras e

instalaciones y con el control de la contaminación para minimizar el riesgo de daños a personas y el ecosistema.

El Ministerio de Minería cuenta con la Ley 20511/2011, la cual «Regula el Cierre de Faenas e Instalaciones Mineras», cuyo objetivo es la ejecución de un conjunto de medidas para mitigar las posibles consecuencias de esta industria, asegurando la estabilidad físico-química de la obra a su clausura en conformidad y sin perjuicio de lo establecido por la normativa ambiental de modo de resguardar la vida, salud y seguridad de las personas y todo el ecosistema. Entre dichas faenas están incluidos los depósitos de relaves.

El DS 248/2007 también se relaciona con el Reglamento de Seguridad Minera, perteneciente al Ministerio de Minería, que en principio fue establecido como el DS 72/1985, pero se modernizó con el DS 132/2002. Entre sus normas están las que tienen por objetivo proteger la vida y la salud de los trabajadores de la industria extractiva minera. Específicamente, el Reglamento de Seguridad Minera se refiere a los relaves y sus depósitos en el artículo n° 233 y el n° 288 letra l.

Debido al peligro potencial de infiltración de contaminantes a cursos hídricos superficiales o subterráneos, también juega un papel la Dirección Nacional de Aguas, a través del artículo n° 295 del Código de Aguas (DFL 1122/1981), en que está facultado de otorgar autorización una vez aprobado por los otros organismos un proyecto, siempre que se haya comprobado que la obra no afectará la seguridad de terceros ni producirá la contaminación de las aguas.

1.3.4. El Conflicto Ambiental y los Riesgos Eventuales

En 1970 se aprobó en Chile la primera normativa que regulaba la disposición de las colas, el Decreto 86 del Ministerio de Minería, «Reglamento de Construcción y Operación de Tranques de Relave», ésta se actualizó en 2007 mediante el DS 248, debido al avance de las tecnologías en relación al tema, e incluyendo consideraciones sobre lo que ocurre durante y después del cierre temporal o definitivo. Entonces, hasta 1969, cuando no existía legislación que incumbiera directamente al respecto, las mineras solían desechar relaves minimizando costos de transportes y de construcción de obras, utilizando para este fin libremente quebradas naturales, cauces de ríos o incluso fondos de lagunas o mar. Además, hasta 2006 la ley sólo contemplaba como alcance el transcurso de la vida útil de operación de los tranques, siendo éstos, en muchos casos, abandonados a su suerte al cese. Y pese a que hoy se supervisa el ciclo de los depósitos en su totalidad, desde su diseño hasta después de su cierre, peligros, sobre todo debidos a errores antropogénicos, pueden darse, estos son:

- Riesgo sísmico, con el cual los movimientos telúricos pueden colapsar las estructuras y liberar el contenido, sobre todo si se trata de tranques o embalses más antiguos.
- Contaminación del suelo, en que éstos quedan inutilizables para la agricultura tras haberse ocupado como depósitos, ya que las sustancias tóxicas imposibilitan la vida de los vegetales, o bien se acumulan en ellos haciéndose dañinos para los animales y humanos que los consumen

- Erosión eólica, en que el viento podría levantar material particulado más liviano incluso por sobre los muros del tranque o embalse, llevándolo a los ecosistemas y/o poblaciones habitadas.
- Riesgo hidrogeológico, debido a posibles percolaciones hacia napas subterráneas por cualquier falla de impermeabilización de los suelos, o arrastres causados por las lluvias cuando existen faltas de estabilidad en los muros. Los contaminantes así dispersados puede llegar incluso a cursos de agua aledaños. Dentro de esta probabilidad hay un peligro que es bastante factible, sobre todo en depósitos en desuso, se trata del «drenaje ácido», el cual significa que, con ayuda de la catálisis de ciertos microorganismos y del ion Fe^{+3} , los sulfuros se oxiden con el O_2 atmosférico, formando SO_3 , el cual en presencia de agua –que puede provenir de precipitaciones o afloramientos desde napas subterráneas, entre otras fuentes – rápidamente pasa a generar H_2SO_4 . Así, cuando el pH del relave baja a un nivel $\leq 3,3$, comienzan a solubilizarse considerablemente los metales dependiendo de su naturaleza. Problema que puede persistir por siglos en tranques abandonados si no se implementa un plan de acción.

1.3.5. Posible Valor Agregado [10]

Dada la cada vez menor ley de algunos minerales que se explotan, aumenta la cantidad de desechos que se separan del concentrado para mantener el mismo nivel de producción. Sumado a esto, la fina granulometría de los relaves facilita la extracción de elementos traza que pudieran presentarse, los cuales, aunque pobremente concentrados, son subsanados por las ya mencionadas enormes cantidades del pasivo minero que son descartadas. De resultar atractiva la factibilidad técnico-económica, hace un par de décadas que distintos tranques alrededor del mundo se están remediando con el fin de obtener algunos metales para su comercialización, los cuales suelen ser cobre, oro, plata, molibdeno como los más difundidos de los tradicionales, pasando por zinc, níquel, cobalto, entre otros, hasta llegar hoy en día a los lantánidos, los cuales están muy bien cotizados actualmente debido a los rápidos avances en equipos electrónicos donde ocupan un lugar estratégico como materias primas. El producto final, dependiendo del modelo de negocios, puede ser un concentrado sólido, una PLS – «*Pregnant Leaching Solution*», que es un lixiviado líquido rico en el ión de interés – o un refinado.

Ya está en estudio en nuestro país el aprovechamiento de estos valores agregados, investigaciones llevadas a cabo por algunas empresas chilenas de manejo de residuos mineros; con la colaboración de la Comisión Chilena de Energía Nuclear y de un laboratorio alemán de análisis químicos; con la participación de CODELCO, SERNAGEOMIN y el Ministerio de Minería, y con el financiamiento de CORFO. Se trabaja en la caracterización geoquímica de los pasivos de flotación y en experimentos de planta piloto para el diseño de las operaciones banco. Para el 2021 se espera que este programa finalice con éxito.

1.3.6. Remediación de Relaves y Suelos [11]

La estabilidad en un depósito se puede asegurar de cuatro maneras:

- Hacer el relave inocuo, esto es, retirando las especies contaminantes de éste
- Alternar zonas generadoras de ácido con zonas con capacidad de neutralización – esto es, partes ricas en carbonatos y silicatos - durante la operación de depósito
- Inundación del depósito, en que el agua sobrenadante forma una capa que ralentiza la transferencia de oxígeno atmosférico hacia los sólidos sulfurados, y además, al interior, los poros son saturados para no contener aire. Solución que es más factible en embalses ya que éstos, por su diseño, pueden mantener mayor contenido líquido
- Impermeabilización de la superficie del depósito, en que se aísla la llegada de agua al sólido impidiendo la generación de ácido. La capa impermeable consistiría en arcillas muy finas resecadas y se contaría además con canales que alejen más aún el agua de la cubeta. Un cierre atractivo consiste en una cubierta de humus donde se permita forestar, siempre y cuando se trate vegetales cuyas raíces no rompan la capa aislante, y de modo que no puedan absorber metales tóxicos que podrían ser bioacumulados en las cadenas tróficas – también las bacterias podrían adoptar las sustancias contaminantes generando la misma problemática –

La primera de las opciones, además de ser la más amigable ambientalmente, puede resultar atractiva por el valor comercial de algunos metales. Dependiendo de la etapa donde se sustraigan las sustancias en cuestión, esto puede ocurrir

- En las flotaciones mismas, antes de generar el pasivo, para este fin las operaciones se hacen en etapas, añadiendo los aditivos adecuados, haciendo que uno de los minerales de interés se recoja en la espuma superior y la otra como cola deprimida por la parte inferior. Es el caso de las separaciones selectivas. Algunos ejemplos de tipos de flotaciones por fases, las cuales son las más ampliamente practicadas, son:
 - Flotación de la pirita, consiste en retirarla del relave proveniente de las separaciones de minerales primarias, ya que constituye la materia prima para el drenaje ácido en el tranque o embalse, además podría eventualmente adquirir un valor agregado para utilizarlo en la síntesis industrial de ácido sulfúrico. Aquí la cola de la flotación principal del mineral de interés pasa a un separador del que sale otra espuma, esta vez rica en FeS_2 , y un pasivo estabilizado listo para su depósito.
 - Flotación diferencial cobre-molibdeno, pese a que este último no constituye un metal contaminante, es un ejemplo extendido de cómo se obtienen subproductos de valor en esta etapa. Se realiza primero la flotación colectiva donde se obtiene por el tope una mezcla de concentrados de cobre y de molibdeno y por el fondo un pasivo. En las fases posteriores se eleva el mineral de molibdeno – que consiste generalmente en molibdenita – y se

- hunde el de cobre, cada uno de estos concentrados pasa después por flotaciones de limpieza.
- Flotación diferencial cobre-plomo-zinc. En una primera fase se flotan las menas de cobre y de plomo en conjunto, deprimiendo el mineral de zinc – generalmente esfalerita – junto con la pirita. El zinc en una siguiente etapa se eleva por el tope mientras que la pirita se hunde como un pasivo. Mientras el conjunto de cobre-plomo es separado flotando al primero y hundiendo al segundo, o viceversa, dependiendo de los aditivos que se utilicen.
 - Remediación una vez ya generado el relave, ya sea durante la operación o después del cierre del tranque o embalse. Se pueden clasificar:
 - Según el lugar de aplicación, «*in situ*» sería en el depósito mismo, en tanto que «*ex situ*» se refiere a cuando el relave es excavado y llevado a otra locación para su tratamiento. Se llevan a cabo técnicas *in situ* cuando el terreno a remediar es muy grande haciéndose inviable un traslado, siendo la ventaja que éstas requieren menos trabajo y por lo tanto involucran costos más bajos, pero presentando el inconveniente de que el tratamiento es más lento por las grandes dimensiones del pasivo y por algunas dificultades para ponerlo en contacto con los agentes descontaminantes. Las técnicas *ex situ*, en cambio, suelen ser más caras, y desestabilizar la estructura del terreno tras la excavación, pero también más rápidas, más eficientes y más uniformes en la remoción, así que se emplean en situaciones de mayor emergencia
 - Según la naturaleza, pueden ser físico-térmicos, físico-químicos o biológicos
 - Según su objetivo, si se busca estabilidad física – contención o confinamiento – o química – descontaminación –. La contención es la aislación netamente física sobre el cuerpo, sin actuar sobre sus características; el confinamiento implica reducir la movilidad de los contaminantes, evitando su migración, lo que se logra actuando sobre sus características fisicoquímicas, la descontaminación química es la reducción o eliminación de la concentración de los tóxicos, ya sea destruyéndolos y/o apartándolos del suelo.

La tabla 1.5 clasifica los métodos de remediación de relaves existentes, y en general de todo tipo de suelos, y a continuación se definen brevemente los que son aplicables a pasivos contaminados con metales pesados.

Tabla 1.5. Métodos de remediación de suelos contaminados. Fuente: Irene Ortiz et al

Clasificación		Tratamiento	Locación
Descontaminación	Fisicoquímica	Extracción	<i>In situ</i> o <i>Ex situ</i>
		Lavado	<i>Ex situ</i>
		<i>Flushing</i>	<i>In situ</i>
		Electrocinética	<i>In situ</i> o <i>Ex situ</i>
		Barreras permeables activas	<i>In situ</i>
		Pozos de recirculación	<i>In situ</i>
		Oxidación UV	<i>Ex situ</i>
	Termofísica	Incineración	<i>Ex situ</i>
		Desorción	<i>Ex situ</i>
	Biológica	Biodegradación asistida / Biotransformación de metales	<i>In situ</i>
		Fitotratamiento	<i>In situ</i>
		Bioventing	<i>In situ</i>
		Landfarming	<i>Ex situ</i>
		Biopilas	<i>Ex situ</i>
		Lodos Biológicos	<i>Ex situ</i>
Contención (barreras)		Verticales	<i>In situ</i>
		Horizontales	<i>In situ</i>
		De suelo seco	<i>In situ</i>
		Hidráulicas	<i>In situ</i>
Confinamiento		Estabilización fisicoquímica	<i>Ex situ</i>
		Inyección de solidificantes	<i>In situ</i>
		Vitrificación	<i>In situ</i> o <i>Ex situ</i>

La extracción de metales se hace mediante una fase acuosa que los desorbe del terreno. Puede tratarse del agua ya existente en el suelo, o inyectarse más en caso de no existir suficiente saturación, para ser posteriormente retirada mediante bombas. El líquido puede tener aditivos tales como ácidos de forma de desligar los elementos mediante lixiviación.

El lavado consiste en separar las partículas finas del sólido de las gruesas, mediante un hidrociclón, ya que generalmente son las primeras donde está más adsorbido el contaminante. Así la fracción liviana es contactada con extractantes de los contaminantes, los cuales pueden ser similares a las soluciones utilizadas en la extracción, por ejemplo ácidas en el caso de los metales, después de eso se lava esta vez con agua limpia para retirar los restos de contaminantes y de aditivos. Finalmente la tierra se devuelve a su lugar de origen.

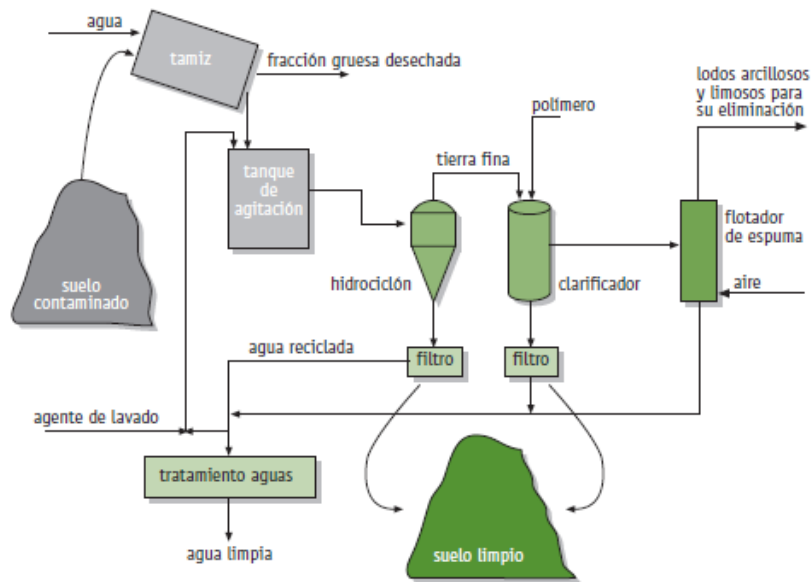


Ilustración 1.7. Diagrama de flujo del proceso de lavado de suelos. Fuente: Irene Ortiz et al

El *flushing* se basa en la inundación del suelo contaminado insertando un pozo de inyección y otro de bombeado para llevar el líquido extractante a una planta de tratamiento. No es muy aplicado en relaves dada su poca eficiencia en granulometrías finas.

La remediación electrocinética se trata de insertar electrodos en el suelo para generar un campo eléctrico entre ellos que haga migrar los iones hacia el polo al que presenten atracción, a la vez que la hidrólisis del agua en el ánodo genera protones H^+ produciéndose un frente ácido que solubiliza los metales para poder éstos ser movilizadados y retirados, efecto que se puede ver contrarrestado en parte por la semirreacción opuesta en el cátodo, formándose precipitados, para lo cual el control del pH en el proceso es fundamental como se verá más adelante. Es ideal para terrenos de baja permeabilidad.

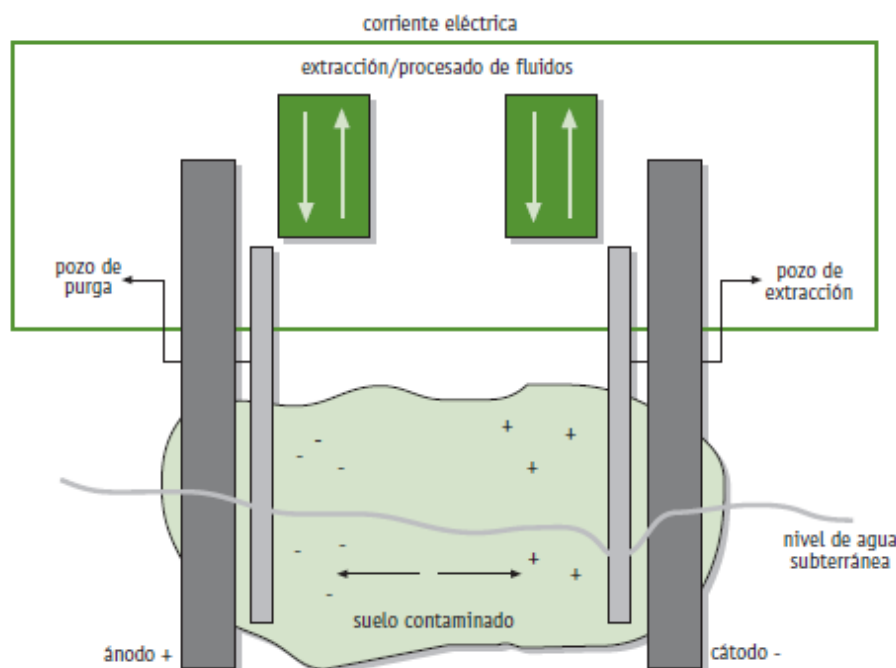


Ilustración 1.8. Esquema de la remediación electrocinética. Fuente: Irene Ortiz et al

Las barreras permeables activas son pantallas que se colocan de forma perpendicular al flujo de contaminantes en suelos húmedos o con cursos de agua subterránea. Están compuestas por material abiótico o biótico que adsorbe, precipita o degrada los tóxicos.

La desorción térmica es un proceso que dista de una incineración en las temperaturas de aplicación ya que en este caso las temperaturas utilizadas son menores – desde 90 a 560 [°C] – para sólo volatilizar las sustancias problemáticas y no para oxidarlas, así el resto de la tierra tratada no es degradada y conserva sus propiedades para constituir un medio biogeoquímico una vez restaurada en su locación. Resulta útil para metales pesados volátiles tales como plomo y mercurio.

La adición de enmiendas adsorbentes en el terreno como por ejemplo carbonatos, zeolitas, fosfatos, minerales de hierro, bentonitas, CaOH, compost o levaduras, inmovilizan y reducen la biodisponibilidad de metales tóxicos tales como el plomo, el uranio, el arsénico, el zinc, el níquel, el estroncio, el cobre y el cadmio. Los mecanismos de secuestro aún no son conocidos en su totalidad y no se sabe a ciencia cierta si son procesos reversibles o perdurables.

La biotransformación de metales es la que aprovecha el metabolismo de bacterias, hongos y algas para convertir elementos pesados a formas menos tóxicas – menos bioactivas –, esto es, reduciendo su estado de oxidación; enlazándolos dentro de compuestos organometálicos o complejos; adsorbiéndolos en el citoplasma o en la pared celular. Así los consecuentes mecanismos de eliminación y recuperación de los contaminantes son:

- Volatilización debida a la metilación
- Lixiviación por síntesis de ácido sulfúrico a partir de la oxidación de azufre
- Solubilización por reducción directa o indirecta
- Biosorción que proporciona núcleos de cristalización formando minerales más estables
- Síntesis de compuestos tales como polisacáridos, ácidos fúlvicos, ácidos húmicos, sulfuros, oxalatos, fosfatos o polímeros, que secuestran los metales, inmovilizándolos

La fitorrecuperación es una técnica que emplea la capacidad de especies vegetales para extraer, acumular, inmovilizar o transformar ciertos contaminantes, sobreviviendo a estos. Hay cinco procesos básicos con los que las plantas logran esto:

- La fitoestabilización y/o fitoinmovilización provocan la reducción de la biodisponibilidad de los tóxicos, aquí los vegetales producen compuestos que inactiven a los contaminantes. A la vez la estabilización mejora las características mecánicas del suelo, previniendo la erosión y el transporte de las sustancias problemáticas
- La fitoextracción, también llamada fitoacumulación, utiliza la propiedad de las plantas de absorber los tóxicos y acumularlos en raíces, tallos u hojas. El ciclo culmina con el retiro del vegetal para destruirlo o reciclarlo.
- La fitodegradación convierte a los contaminantes en otros compuestos por medio del metabolismo de la planta, en simbiosis con microorganismos que trabajan en conjunto con ella. La rizodegradación es una variante del método en que las reacciones ocurren alrededor de las raíces – la rizósfera –
- La fitovolatilización se trata de la extracción de sustancias volátiles por parte de la planta, tales como el mercurio, el selenio, y sus compuestos, para evaporarlas por medio de sus hojas.
- La rizofiltración es la absorción de metales a partir de aguas contaminadas, por parte de las raíces del vegetal

Las barreras verticales se construyen realizando zanjas de unos 100 [m] de profundidad, en las cuales se inyecta hormigón o una mezcla cemento-bentonita formando muros de pantalla, sumando orificios de 50 [m] de profundidad que conforman pilares, se culmina inyectando lechada en el suelo que hay entre estos refuerzos. El objetivo es detener los flujos horizontales, por ejemplo los lixiviados o las napas subterráneas. Se ha estudiado también utilizar barreras constituidas por geomembranas de polietileno de alta densidad.

Las barreras horizontales son zanjas paralelas a la superficie del suelo que se rellenan con material sellante, bloqueando flujos verticales de lixiviados con contaminantes.

El sellado superficial se hace reduciendo la permeabilidad con una capa de bentonita sola o combinada con un material geotextil; con aglomerados asfálticos u hormigones, y con láminas termoplásticas. De este modo se evita el contacto directo del suelo con los tóxicos, se limita la infiltración de agua pluvial con el terreno contaminado y se controla la

volatilización de algunos contaminantes hacia la atmósfera. Tiene la desventaja de deteriorarse en ambientes con cambios bruscos de humedad y de generar residuos. En el caso de que exista riesgo de dispersión horizontal de contaminantes, se debe acompañar de contenciones laterales y un sistema de captación.

El sellado profundo altera la estructura del suelo reduciendo su permeabilidad para así controlar el avance de la polución a capas más interiores. Consiste en la inyección de lechadas plastificantes – silicato sódico o mezclas en base a bentonita –, a través de perforaciones verticales separadas entre sí, procurando no llegar al nivel freático para de este modo impedir la migración de las sustancias problemáticas.

Las barreras hidráulicas consisten en un procedimiento en que se extrae el agua subterránea en las inmediaciones o aguas arriba del terreno objetivo, siendo succionada a través de pozos, drenes o zanjas, disminuyendo así el nivel freático. En ocasiones el agua es descontaminada y ocasionalmente reinyectada en la tierra para mitigar los efectos nocivos del secado extremo del suelo y del subsuelo.

La estabilización fisicoquímica consiste en excavar el suelo contaminado, luego generalmente se descarta la fracción gruesa mientras que la fina se trata de modo de reducir su solubilidad y lixiviado, eso generalmente se hace con aditivos alcalinos que precipitan a los elementos tóxicos, sumado a un cemento que los inmoviliza. Dependiendo de la eficiencia alcanzada por el proceso, la tierra así tratada se puede devolver a su locación de origen o bien ser eliminada en vertederos controlados.

La inyección de solidificantes es similar a la estabilización fisicoquímica, sólo que en este caso los agentes inmovilizadores se aplican *in situ*, a través de pozos o siendo mezclados con el suelo mismo, encapsulando a los contaminantes en una matriz física impermeable.

La vitrificación se trata de la exposición del suelo a altas temperaturas con el fin de fundirlo y después al enfriarse adquiere una estructura cristalina, lo que reduce la movilidad de contaminantes, entre ellos varios metales pesados, además de destruir los tóxicos orgánicos por oxidación o pirólisis. Para que esto ocurra, la tierra debe contener suficiente sílice para conformar el esqueleto vítreo, y también óxidos alcalinos – de litio, de sodio y de potasio – que confieran estabilidad. En la modalidad *ex situ* se rechazan las partículas gruesas y el calentamiento, a unos 1100 – 1400 [°C], se logra gracias a un horno de resistencia eléctrica. Mientras que para su realización *in situ* se insertan electrodos de grafito para alcanzar temperaturas de 1600 a 2000 [°C], en tanto que las tecnologías que incorporan descargas eléctricas en plasma permiten lograr los 5000 [°C]. La eficacia puede verse afectada por la macroporosidad, y por la elevada presencia de limos y arcillas, las cuales no permiten la liberación del exceso de humedad, perjudicando a la operación. Con la acción térmica se producen gases tóxicos como óxidos de azufre, los que deben pasar por una planta de tratamiento, por otra parte el consumo de energía es muy elevado y el suelo queda inutilizable como medio para albergar formas de vida.

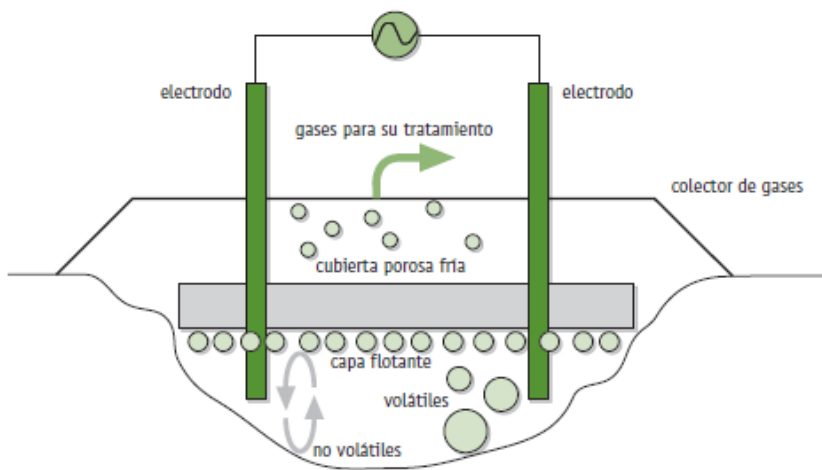


Ilustración 1.9. Esquema de la vitrificación in situ. Fuente: Irene Ortiz et al.

La atenuación pasiva o intrínseca es un *mix* de procesos físicos, químicos y biológicos idénticos a los que ocurren en la naturaleza, que reducen la concentración de contaminantes y/o los inmovilizan. Las reacciones que tienen curso pueden ser la biodegradación aerobia, la biodegradación anaerobia, procesos cometabólicos, volatilización, dispersión, dilución, desintegración radioactiva, estabilización fisicoquímica, precipitación, sorción y quelación. Es útil para una amplia variedad de sustancias orgánicas e inorgánicas. Se trata de fenómenos muy paulatinos, por lo que en general se hace necesario el ser acompañados de otras técnicas como las mencionadas en párrafos anteriores, además, deben monitorearse constantemente, generando modelos predictivos, con objeto de prevenir otros riesgos medioambientales.

1.3.7. Antecedentes de la Remediación Electrocinética [12] [13] [14]

La electrorremediación con corriente directa se viene realizando a escala planta en distintos puntos del mundo desde la década de 1980, sobre una amplia variedad de contaminantes, tanto orgánicos –hidrocarburos, compuestos halogenados – como inorgánicos – metales pesados y elementos radiactivos -. Sin embargo, el número de estas aplicaciones aún se mantiene relativamente reducido, ya que todavía se encuentran en fase de investigación y desarrollo todas las variables que controlan el proceso de modo de predecir y optimizar el comportamiento que tendrá el tratamiento, en otras palabras, se ha dado que muchas de las pruebas a gran escala han sido promisorias, pero no del todo eficaces debido a una inadecuada caracterización arrojada por los laboratorios pilotos previamente. Entonces aún se trata de una técnica innovadora en sus primeras fases, pero dándose en forma veloz.

La electroósmosis, es decir, uno de los principales fenómenos electrocinéticos involucrados, que consiste en el flujo del agua contenida entre los poros del suelo, inducido por el movimiento de partículas cargadas que a su vez es producto de la ejecución de un campo eléctrico, fue observada por primera vez en 1808, en Rusia. Mientras que en 1879 se explica la teoría que hay detrás de la ocurrencia de dicho mecanismo. Estos efectos se empezaron a

aplicar con el fin de conferir estabilidad a la estructura del suelo mediante su desecado, técnica más eficaz que el bombeo hidráulico para un vasto rango de porosidades, pero más tarde se descubrió que el agua extraída contenía importantes cantidades de metales pesados, por lo que se ideó utilizar el procedimiento para la descontaminación de la tierra también.

Así, los ejemplos más destacados de trabajos de remediación electrocinética a escala planta han sido:

- La Ex Unión Soviética, en 1985, utilizó la electromigración de metales en minería para la obtención de productos de valor.
- El Gobierno de Ucrania, en 1992, probó el uso de la remediación electrocinética en conjunto con el *flushing* hidráulico para extraer elementos radiactivos e intentar recuperar suelos agrícolas perdidos por el desastre de Chernobyl.
- En Holanda destacan tres casos de tratamiento de metales pesados a principios de la década de 1990, de resultados dispares
 - Descontaminación *ex situ* de un RIS que había sido generado por una fábrica de pinturas, con concentraciones de cobre y plomo de unas 1 000 y 5 000 [ppm], respectivamente. El lodo se dispuso en una zona de un área de 70 [m] × 3 [m] y de una profundidad de 50 [cm], con una serie de ánodos. Se contó con un perfil de 26 puntos de muestreo de datos. La duración de esta técnica fue de casi 18 [d], lográndose eficiencias de remoción de 80% para el cobre y 70% para el plomo con un consumo de energía de 65 [kWh/m³]
 - Tratamiento *in situ* de un suelo contaminado con zinc por una planta de galvanizado, en un espacio cuyas dimensiones eran 15 [m] × 6 [m] × 1 [m]. El heterogéneo perfil de concentraciones del metal variaba de los 500 a los 3 000 [ppm]. Se colocaron 3 cátodos horizontales a media profundidad y 3 filas de ánodos verticales en el límite inferior de la zona a remediar. Se trabajó con un campo eléctrico de unos 20 a 40 [V/m], generando una densidad de corriente de alrededor de 8 [A/m²]. Al final del proceso, pese a que se consumieron 160 [kWh/ton], se corroboraron bajos porcentajes de remoción, lo que se podría deber a la competencia con otros iones presentes tales como el NH₄⁺ y el Cl⁻ que habrían inhibido el movimiento de los cationes de interés.
 - Limpieza *in situ* de un suelo arcilloso contaminado con arsénico en niveles de 500 [ppm], por parte de una instalación de tratamiento de maderas. Se trabajó un área de 10 [m] × 10 [m] con una profundidad de 2 [m]. Los electrodos se dispusieron de manera vertical, a 0,5 [m] y 1,5 [m] por debajo de la superficie, con una distancia entre ellos de 1,5 [m]. El sistema se operó 3 [meses], aplicando un campo de entre 20 y 40 [V/m] para mantener la densidad de corriente constante en 4 [A/m²]. La resistencia de la tierra cayó de 10 a 5 [Ω/m] y la temperatura aumentó de los 5 a los 50 [°C]. El resultado fue una concentración de As de unos 30 [ppm] en un 75% del espacio tratado.
- En Estados Unidos también se han reportado unos pocos casos de escala campo

- La Agencia de Protección Ambiental del gobierno de ese país – US EPA – ha informado sobre trabajos de remoción de cromo con resultados auspiciosos. También sobre un arroyo cuyo suelo estaba contaminado con valores muy altos de plomo según la Ley del Estado, 4500 [ppm] en algunas áreas, obteniéndose una remoción de 90% a 95% al cabo de 30 [semanas]. Aunque en otra aplicación en un lecho contaminado hasta con 100 000 [ppm] de plomo en algunos sectores, usando una densidad de corriente de 0,8 [mA/cm²], se halló una escasa extracción, atribuible a la presencia de un alto nivel calcáreo que podría haber inhibido las reacciones al precipitar en el fluido y competir con los iones de interés.
- En dos locaciones reales distintas se puso a prueba la remediación de tricloroetileno – TCE –, una consistía en un antiguo centro de enriquecimiento y distribución de uranio para aplicaciones energéticas, la otra era un lecho de un río en cuyos bordes se asentaba un parque industrial. En el primer sitio los niveles del compuesto halogenado alcanzaban los 83,2 [ppm] y en el segundo 1 000 [ppm], lográndose remociones de 99,7% y 67%, respectivamente. La primera experiencia se realizó entre 1995 y 1997, y la posterior entre 2008 y 2009.
- Otra importante demostración se llevó a cabo en una estación de armas aéreas y navales del país norteamericano, donde había una planta de galvanizado que depositaba sus desechos en dos lagunas, junto también a residuos de soluciones reveladoras de fotografías y de combustible de cohetes. De este modo las concentraciones de cadmio arrojaban valores de 25 100 [ppm] y las de cromo 1 810 [ppm], cifras que eran 10 y 181 veces más elevadas, respectivamente, que los límites establecidos por el estado correspondiente para los suelos. Fue ejecutada entre 1998 y 1999. Se observó previamente en laboratorio que las reacciones de electrólisis generaban como subproductos cloro gaseoso proveniente de la sal NaCl y sulfuro de hidrógeno a partir de metales azufrados, por lo que a gran escala se implementaron plantas de tratamiento de gases. También se vio que aumentó la cantidad de compuestos orgánicos volátiles – COV – dada la deshalogenación de tricloroetileno y percloroetileno que estaban presentes. La generación del frente ácido con la consecuente remoción de los metales ocurrió, pero bastante más tarde de lo que se había pronosticado con los experimentos previos, esto porque en la marcha hay iones, específicamente Cl⁻, que tienen un efecto competitivo que contrarresta el desarrollo del perfil de bajo pH.

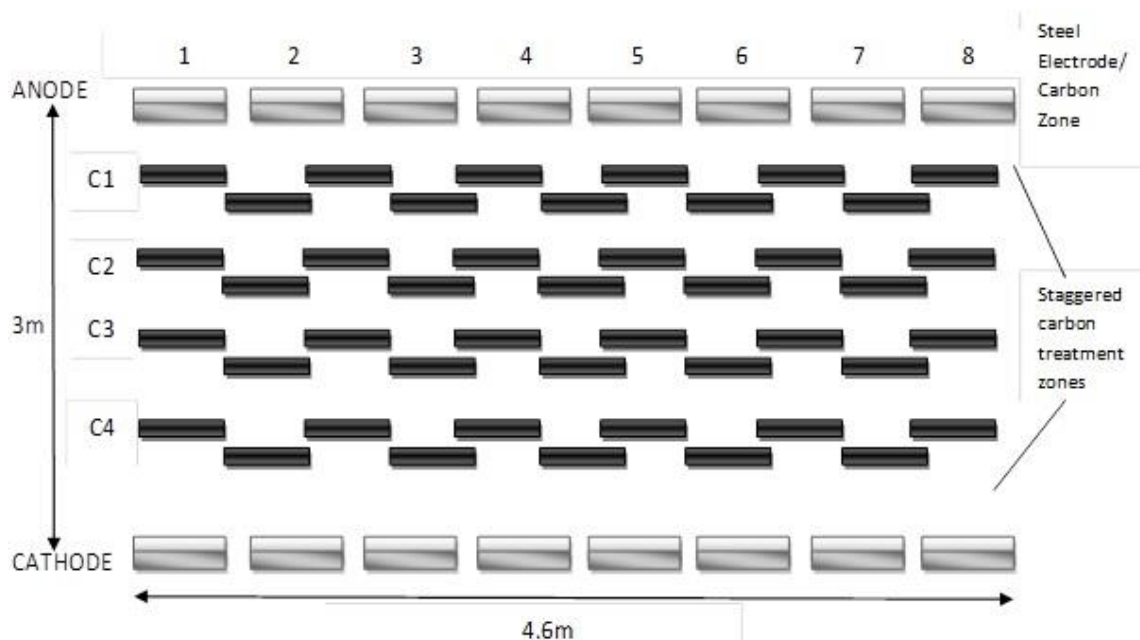


Ilustración 1.10. Ejemplo de configuración escalonada de electrodos para una electrorremediación de TCE en Estados Unidos. Fuente: Vidhya Ramalingam

Entre las ventajas que se han encontrado para la aplicación de la electrorremediación se cuentan:

- Se puede remover una amplia variedad de contaminantes, orgánicos e inorgánicos, incluso más de una especie tóxica a la vez
- Se puede ejecutar sobre suelos saturados o insaturados respecto a la humedad
- Se puede llevar a cabo en suelos de baja permeabilidad, e incluso con sus contaminantes absorbidos en éstos, donde otros métodos de descontaminación que involucran fases líquidas, tales como la extracción, lavado o *flushing*, fracasan
- Se puede efectuar en suelos heterogéneos
- La dirección del flujo acuoso queda controlada, ya que siempre se moverá por electroósmosis de un electrodo a otro, es decir alineado con el campo eléctrico, sin fugas laterales que puedan trasladar la polución hacia otras zonas
- Versatilidad en su utilización, puede ser *in situ* o *ex situ*
- Es posible integrarlo con otros métodos de descontaminación o de barreras, o aplicarle mejoras tales como aditivos a los electrolitos y membranas de intercambio iónico en los electrodos, entre otras

Las limitaciones del método, que requieren estudios más exhaustivos para su atenuación, son las siguientes:

- Especialmente cuando es operado por largos periodos, pueden ocurrir cambios permanentes en el pH del terreno. Además una fuerte acidez puede ser destructiva para suelos estructurados con materia orgánica

- Un alto contenido metálico del suelo puede provocar corto circuitos
- Algunas sustancias orgánicas presentes pueden transformarse en compuestos orgánicos volátiles, los cuales, si no pasan por una adecuada planta de tratamiento de gases, tienen el potencial de contaminar la atmósfera
- La aplicación de un voltaje continuo produce movimientos iónicos en un solo sentido, generándose un campo eléctrico interno que contrarresta el propio de la fuente de poder, fenómeno conocido como polarización, que incide negativamente en la eficiencia de remoción y que se detallará más adelante.
- La presencia de ciertos iones, que pueden competir con los de interés y ralentizar o inhibir su migración hacia el electrodo correspondiente
- Puede requerir regeneración posterior del suelo, ya sea agregando materia orgánica y/o fertilizantes.

1.3.8. Los relaves de cobre [15]

Pese a que existen relaves provenientes de otras industrias, con distintas composiciones geoquímicas, que también son susceptibles de ser sometidos a tratamientos fisicoquímicos similares, ya establecida la relevancia y la colosal magnitud de la pirometalurgia del cobre en nuestro país, siendo por ende el proceso más contaminante en cuanto a cantidades de desechos, es que la delimitación del presente estudio es el trabajo con un pasivo de flotación del metal rojo.

La composición típica de un relave de cobre consta de:

- 90-95% de minerales no metálicos, estos son cuarzo – SiO_2 -, feldespatos – $(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Ba} \text{ ó } \text{NH}_4)(\text{Si}_x\text{Al}_y)\text{O}_8$ -, moscovita/sericita - $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, la sericita es la forma que adquiere la moscovita natural luego de haber pasado por procesos hidrotérmicos -, caolinita - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ -, biotita - $(\text{K}, \text{Mg} \text{ ó } \text{Fe})_x\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH} \text{ ó } \text{F})_2$ -.
- Minerales metálicos, generalmente calcosina – Cu_2S -, covelina - CuS -, calcopirita – CuFeS_2 -, enargita – Cu_3AsS_4 -, bornita – Cu_5FeS_4 -, pirita – FeS_2 -, magnetita – Fe_3O_4 -, molibdenita – MoS_2 -, blenda – ZnS -, galena – PbS -.

Con la ley actual de cobre en los yacimientos, que bordea el 1%, por cada 1 [ton] de concentrado de mineral se generan casi 30 [ton] de relave, cantidad que aumenta a 80 [ton] si se considera la producción 1 [ton] de cobre electrorrefinado, lo que significa que en Chile se subproducen unas 280 [MM TM/año] de este pasivo, representando un 52% del total de colas de flotación del país.

La aplicabilidad de la remediación electrocinética puede extenderse a los relaves del proceso del cobre debido a que éste posee similitudes en relación a lo que son los suelos comunes, en lo que es porosidad, conductividad eléctrica, procesos de sorción/precipitación y contenido de metales pesados.

Capítulo 2 . TEORÍA

2.1. El Proceso de Remediación Electrocinética [16]

El principio básico y más sencillo de una operación electrocinética consiste en un ánodo y un cátodo conectados a una fuente de voltaje continuo. Cada uno de los electrodos está inmerso en un pozo alimentado con electrolito, el cual es una fase acuosa que puede contener aditivos según requerimientos de mejoras, una tercera zanja, de ser necesario, suministra agua para humedecer el terreno a un nivel óptimo para la ocurrencia del proceso. Una vez que es encendida la fuente de poder, comienza la operación que involucra la conducción eléctrica y una serie de reacciones de óxido-reducción, transferencias de materia interfásicas y fenómenos de transporte. Así, los contaminantes, además de ser transportados hacia los electrodos, pueden ser inmovilizados o degradados dentro del medio al que pertenecen.

Las soluciones electrolíticas, una vez que los contaminantes son recogidos alrededor de los electrodos, son bombeadas para ser tratadas con el fin extraer estos tóxicos, luego son acondicionadas para recircularlas al pozo.

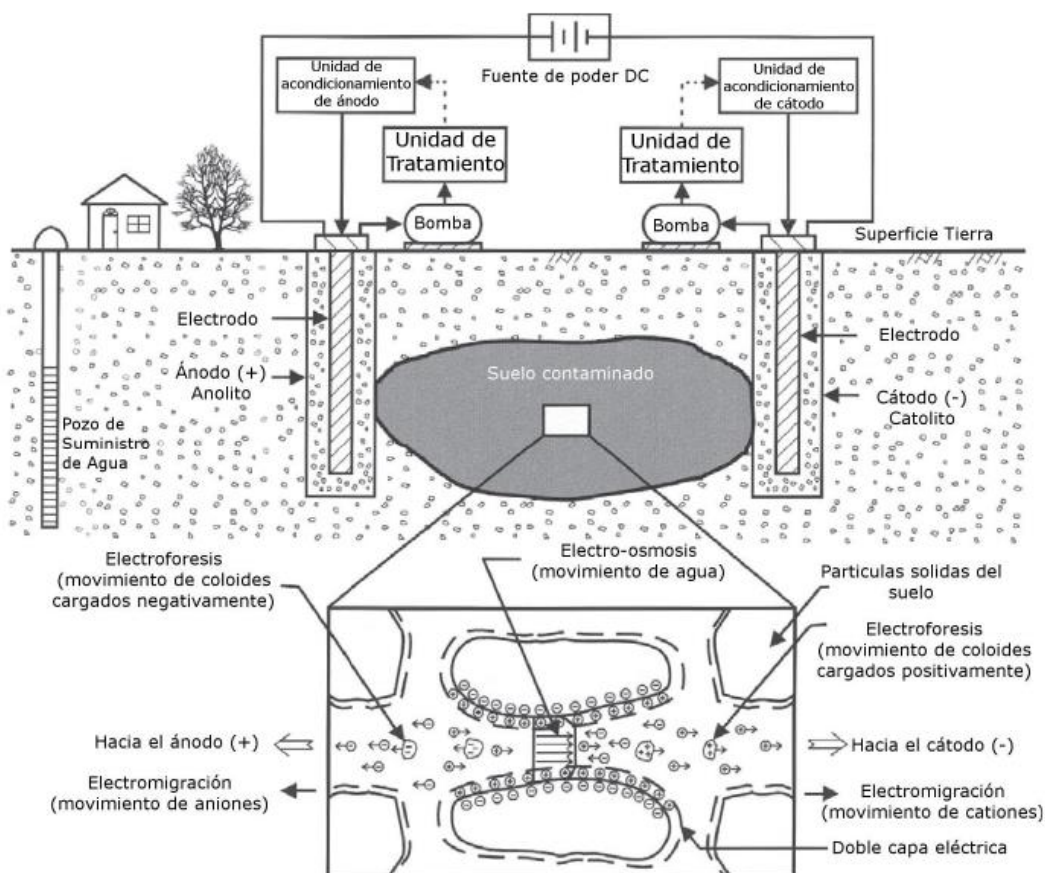


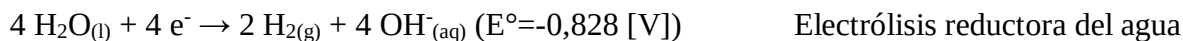
Ilustración 2.1. Diagrama de flujo y fenomenología de transporte del proceso de electrorremediación in situ. Fuente: Krishna R Reddy *et al*

En las unidades de tratamiento, se pueden separar los contaminantes del electrolito en procesos tales como

- Electrodeposición
- Evaporación/condensación
- Precipitación y filtrado
- Intercambio iónico
- O bien adsorción/deposición en el mismo electrodo de remediación electrocinética

2.2. Reacciones Electroquímicas [16] [17]

El voltaje aplicado en el sistema produce reacciones redox en sus constituyentes. La principal es la electrólisis del agua presente en los electrodos y también entre la pulpa. Alrededor del ánodo el agua se oxida liberando protones H^+ y oxígeno gaseoso, mientras que en las cercanías del cátodo se reduce generando aniones OH^- y gas hidrógeno



En consecuencia, los cationes generados en el ánodo son atraídos por la carga negativa del cátodo y viceversa. Sin embargo, al ser los protones menos pesados que los aniones hidroxilos, los primeros se mueven – por su movilidad iónica - casi 1,8 veces más rápido a lo largo del campo, por lo que se habla de una predominación del frente ácido en el suelo. Se crea entonces un perfil de pH dinámico en el terreno, sobre todo en las etapas iniciales de la operación, cuyos valores dependen de las características geoquímicas del sedimento, de este modo, el pH varía espacial y temporalmente. En la zona donde se encuentra el frente ácido con el frente alcalino pueden combinarse los iones regenerando agua, locación en la cual se puede encontrar un salto del valor del pH muy grande en suelos sin acondicionar – denominada «zona de transición» -, por ejemplo se han encontrado variaciones de pH de 2 a 13 en menos de 0,5 [cm]

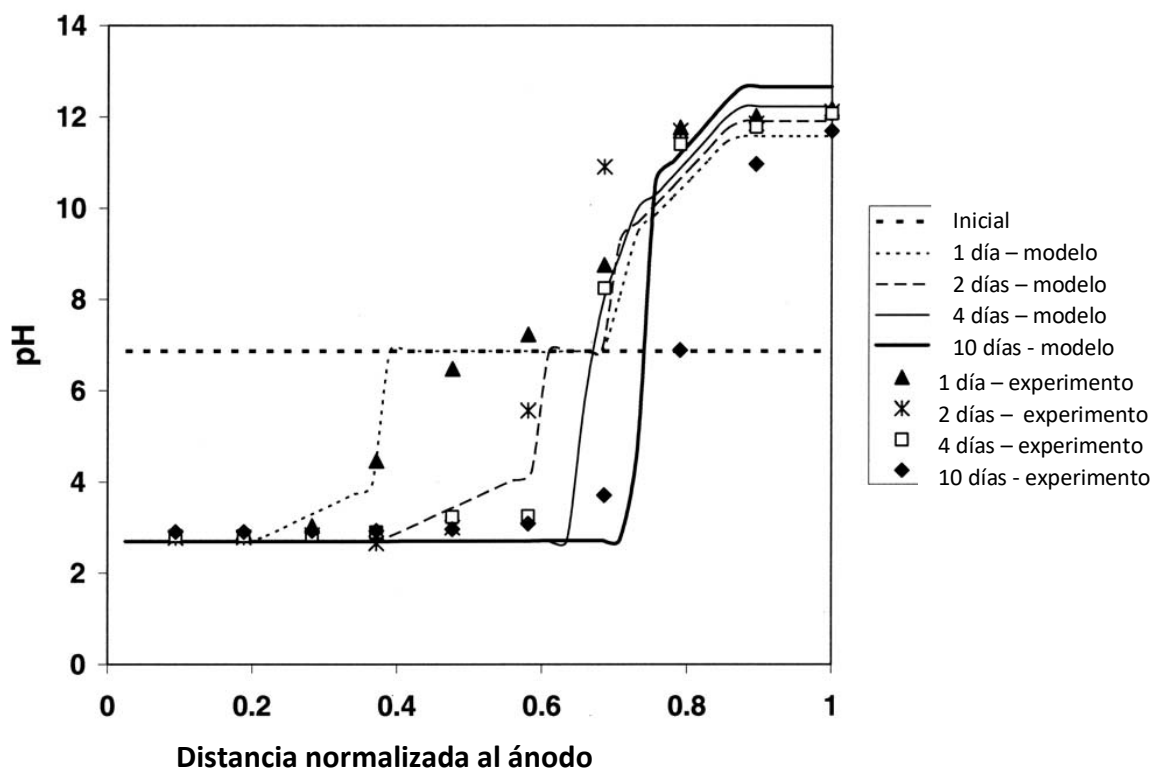
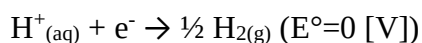
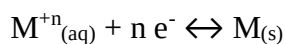


Ilustración 2.2. Modelo predictivo y valores experimentales de pH a lo largo de una celda de remediación electrocinética de suelo sin acondicionar del tipo caolín contaminado con metales pesados, transcurridos 1, 2, 4 y 10 [d] de tratamiento. El largo del compartimento es de 19,1 [cm]. Se puede apreciar la predominación del frente ácido ya que se dan valores de $\text{pH} < 7$ en más de un 60% de la celda. Fuente: A. Al-Hamdan *et al*

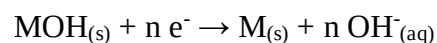
También coexisten reacciones de óxido-reducción secundarias, que dependen de las concentraciones de metales. Donde «M» representa un metal pesado y «n» su valencia.



Reducción secundaria de hidrógeno



Redox cationes metálicos



Liberación metálica

La reducción del hidrógeno, a partir de protones hasta moléculas gaseosas, juega un rol importante en el cátodo. Mientras el pH se mantenga ácido en el catolito, esta semirreacción tendrá la preferencia para ocurrir con respecto a la electrólisis reductora del agua, dado su mayor potencial de reducción, por lo cual se prevendrá la liberación de OH^- , el cual, como se verá, puede perjudicar la eficiencia de la remediación electrocinética.

2.3. Transferencia de Materia en Interfase Sólido-Electrolito [16] [18]

Se debe tener en cuenta que la desorción/disolución de los metales pesados adsorbidos es la etapa limitante de la electrodescontaminación. Y que es extremadamente fundamental solubilizarlos desde sus estados adsorbidos y/o precipitados para su remoción exitosa.

El paso de elementos o compuestos desde la fase sólida a la fluida está regido por difusión, dándose la Ley de Fick interfásica, ya que existe un gradiente de concentraciones entre ambos medios, pero para que esto suceda deben ocurrir las reacciones que contribuyan a la disolución de la sustancia de interés, de modo de romper el equilibrio imperante, mediante las condiciones necesarias como un determinado pH o cierto potencial eléctrico externo.

La adsorción/desorción de iones dependerá, entre otros factores, de un concepto denominado «punto de carga cero», el cual es el valor del pH al cual las partículas del suelo están eléctricamente neutras. Si el pH es más bajo que dicho punto, un exceso de protones cargará a los sólidos, por lo que tenderán a adsorber aniones, de lo contrario siendo el pH más elevado la superficie de las partículas se cargará negativamente, facilitando la adsorción de cationes, por ejemplo a los iones metálicos. La mayoría de las partículas de arcillas y limos posee carga negativa – estando sobre el punto de carga cero -, lo cual también ocurre por sustitución isomórfica entre cationes en sus cristales minerales, esto es intercambiando un ion de mayor estado de oxidación por otro que tenga uno menor, o bien por rotura de enlaces, en que la nube de electrones queda expuesta. La sorción de cationes atraídos por la carga negativa superficial conforma la «doble capa eléctrica» que consiste en la alineación de las cargas del suelo con las cargas de los iones móviles que se ligan. Surge así también lo que se denomina «potencial zeta» - ζ -, que es la intensidad del campo eléctrico estático de la doble capa, medido en el límite o plano de corte de la interfase, con respecto al seno del fluido que equivale a un punto infinito de potencial de referencia cero. El potencial zeta es función, además del pH, de la mineralogía del sedimento, de la edad del material, del tipo de especies iónicas, la fuerza de enlaces iónicos y la temperatura.

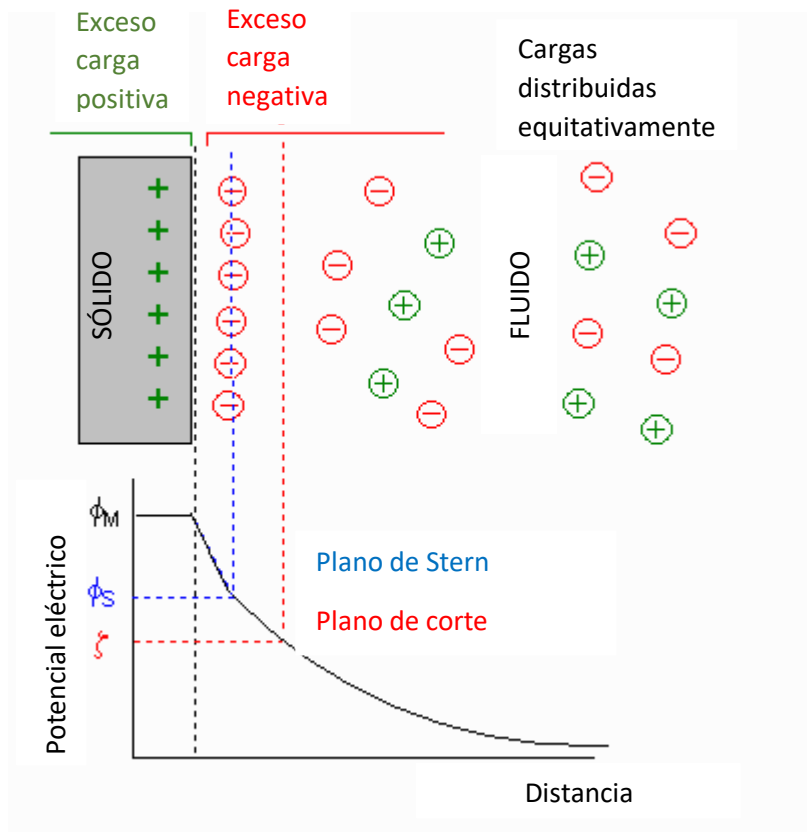


Ilustración 2.3. Representación de la doble capa y el potencial eléctrico, para un suelo bajo el punto de carga cero. El plano de Stern pasa por el centro de los iones de la capa externa, el plano de corte se ubica inmediatamente al exterior de estos. Fuente: New Mexico State University

Por otra parte, el principio que rige la disolución de los metales neutros – metales insolubles - es que estos lixivian ya que en presencia de ácido se oxidan, haciéndose solubles, mientras que los protones se reducen, en estos casos la remediación se ve favorecida por la aparición del frente ácido en el relave.



Además, en el caso de metales en estado iónicos adsorbidos – metales solubles -, ellos se intercambian con los protones, estos últimos pasan a tomar el lugar en la cara externa de la doble capa eléctrica liberando así a los elementos problemáticos.

Sin embargo, el perfil ácido puede verse perjudicado a veces por la capacidad de tampón que puede tener el suelo. Además, si la alcalinización en las cercanías del cátodo, en el cual se generan iones OH^- , es grande, llegando a pH 11-12 en esa zona, los metales precipitarían, acumulándose, quedando atascados y obstruyendo el paso del fluido por los poros, lo que incidiría negativamente en el proceso electrocinético. También en consecuencia podría darse que la alta basicidad y la baja concentración de metales solubles en el área catódica conduzcan a que se formen complejos negativamente cargados, los que migrarían hacia el ánodo, volviendo más ineficiente la operación.

2.4. Fenómenos de Transporte Involucrados [16] [19]

2.4.1. Electromigración

La electromigración es el movimiento de las especies cargadas hacia el electrodo de signo opuesto dado por las fuerzas de atracción eléctricas. Puede ser la principal forma de transporte de iones metálicos, protones H^+ , aniones OH^- , moléculas orgánicas polares, micelas iónicas y electrolitos coloidales, llegando a ser significativamente mayor que otros mecanismos. La velocidad de estas sustancias que se mueven por electromigración depende de su concentración inicial, la conductividad del suelo, la porosidad del medio, el gradiente del pH, la presencia de competidores/inhibidores y el campo eléctrico aplicado.

$$v_{em\ k} = u_k \cdot z_k \cdot n_p \cdot \tau \cdot F \cdot \vec{E} \quad \text{Velocidad electromigratoria de un ion «k»}$$

En tanto que la movilidad iónica se obtiene de la relación de Nernst-Einsten-Townsend

$$u_i = \frac{D_k \cdot |z_k| \cdot F}{R_g \cdot T^\circ} \quad \text{Ecuación de Nernst-Einstein-Townsend}$$

2.4.2. Electroósmosis

La electroósmosis es un flujo del tipo advectivo, esto significa que es causado por un gradiente, en este caso el campo eléctrico. Los iones externos de la doble capa eléctrica del suelo y los que están disueltos en el líquido migran, al activarse la fuente de voltaje externa, hacia el electrodo al que se ven atraídos, de este modo se mueven en relación a las partículas sólidas fijas, a lo largo de estas. Dicha migración, que ocurre a gran velocidad, transfiere *momentum* por roce viscoso al fluido inter-poro, generándose el flujo electrosmótico de la solución.

La velocidad electroosmótica se calcula gracias a la correlación de Helmholtz-Smoluchowski

$$v_{eo} = -\frac{\kappa_f \cdot \zeta}{\mu} \cdot \vec{E} \quad \text{Ecuación de Helmholtz-Smoluchowski}$$

La electroósmosis es una forma importante de transporte de tóxicos que estén disueltos, suspendidos, emulsionados, etc, en la fase líquida, pudiendo ser el primer aporte o bien el segundo – después de la electromigración – en el movimiento de éstos, lo cual dependerá de la concentración de los contaminantes iónicos, su especiación, el tipo de suelo, la humedad y el pH.

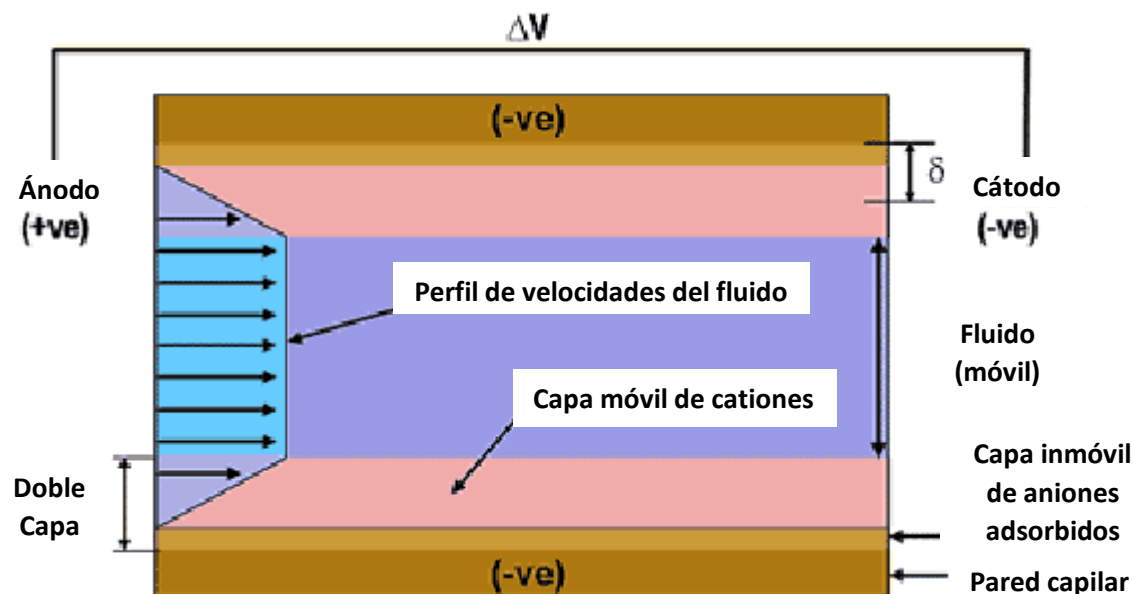


Ilustración 2.4. Modelo idealizado de flujo electroosmótico en una celda electrocinética, según teoría de Helmholtz–Smoluchowski, para un suelo sobre el punto de carga cero. δ representa al espesor de la capa límite hasta el plano de Stern. Fuente: Krishna Reddy et al.

Es importante señalar que el sentido de la electroósmosis del fluido, en las condiciones usuales de operación, se opone al de la electromigración de aniones OH^- generados en el cátodo, lo que también contribuye que disminuya la velocidad con que se transportan estos últimos, y que el frente alcalino a lo largo de la celda sea mucho menor y más localizado que el frente ácido.

2.4.3. Electroforesis

Consiste en el flujo de coloides cargados dada la aplicación de un campo eléctrico, análogo a la electromigración de iones. Los coloides son solutos dispersos en un fluido solvente – generalmente un sistema sólido-líquido –, se trata de partículas de un diámetro cuyo orden oscila entre los 10^{-9} y 10^{-5} [m] – más pequeñas que las partículas de una suspensión –, cada una puede ser una agrupación de átomos o moléculas, o bien una sola molécula pesada, como lo son las proteínas, y generalmente están eléctricamente cargados. Una solución coloidal se caracteriza por que sus fases no se separan producto del reposo, tampoco se pueden filtrar para apartarlas, los solutos sólo se pueden flocular.

En el caso de los suelos, las mismas arcillas cargadas constituyen coloides, siendo entonces la electroforesis la forma de transporte opuesta y/o complementaria a la electroósmosis. No

obstante, en medios poco permeables, los cuales se encuentran más empaquetados, con poros más pequeños obstaculizando el paso de partículas coloidales, estas quedan fijas en sus posiciones, por lo que el movimiento por electroforesis suele ser despreciable.

2.4.4. Difusión

La difusión es el tránsito advectivo de sustancias provocado por un gradiente de su actividad química – en este caso en términos de concentración –, como lo expresa la Ley de Fick. Generalmente no contribuye de manera importante al transporte directo de metales, siendo en su lugar la electromigración unas 40 veces mayor en magnitud, por lo que también se suele despreciar.

2.4.5. Flujo hidráulico

Es otra forma de flujo advectivo del líquido inter-poros, esta vez directamente proporcional al gradiente hidráulico, siendo su constante la conductividad hidráulica. Esto quiere decir que en sedimentos muy permeables como las arenas, la conductividad alcanza valores significativos mayores a los 10^{-3} [cm/s], pero en los que son poco permeables tales como las arcillas, los coeficientes se reducen al orden de $10^{-9} - 10^{-6}$ [cm/s], siendo esta modalidad de transporte omitida una vez más.

2.5. Variables que Influyen en la Remediación Electrocinética [19] [20]

2.5.1. Propiedades de la Pulpa

2.5.1.1. pH del Medio

Como el pH cambia espacial y temporalmente al aplicarse un campo eléctrico para la electrorremediación, el potencial zeta, que es función de esa variable, también lo hace, esto causa que a su vez la velocidad electroosmótica no sea uniforme ni lineal. Incluso, variaciones en el pH podrían cambiar el signo del potencial zeta y por tanto el sentido del flujo de la fase líquida inter-poros.

A pHs altos, la mayoría de los metales existen como precipitados inmóviles, haciéndose necesario reducir el valor para solubilizarlos, sin embargo, como se discutió, un ambiente muy ácido podría cambiar el sentido del fluido de la pulpa hacia el ánodo, mientras que la electromigración de los cationes es siempre hacia el cátodo, y una oposición entre ambos movimientos sería capaz de ralentizar el proceso de remediación. Además una alta producción de protones también puede ser competitiva para la remoción de los cationes de interés.

Por todo ello se hace necesario mantener un pH óptimo en el relave, lo que se puede lograr mediante técnicas de regulación tales como:

- Adición de ácidos, sobre todo en el cátodo y sus cercanías para prevenir y/o deshacer los precipitados
- Adición de soluciones básicas en el ánodo y su vecindad de modo de evitar que el suelo adquiera demasiada acidez cambiando el sentido del flujo electroosmótico
- Adición de agentes quelantes, por ejemplo el EDTA en solución salina, cambia las propiedades de carga de eléctrica de los suelos, como el llamado «caolinita Milwhite» de modo que el potencial zeta siempre es positivo a cualquier pH, lo que significa que el líquido inter-poros siempre fluirá desde el ánodo hacia el cátodo
- El uso de una membrana selectiva entre el compartimento del cátodo y el de la pulpa, de modo de evitar que los hidroxilos generados en el primero tengan contacto con el sedimento precipitando sus metales
- El «lavado» de los iones OH^- producidos en el cátodo
- Uso de soluciones tampón para evitar variaciones bruscas de pH que perjudiquen el flujo electroosmótico deseado
- El uso de electrodos especiales que controlen el sentido de la electroosmosis, independientemente del pH en el suelo.

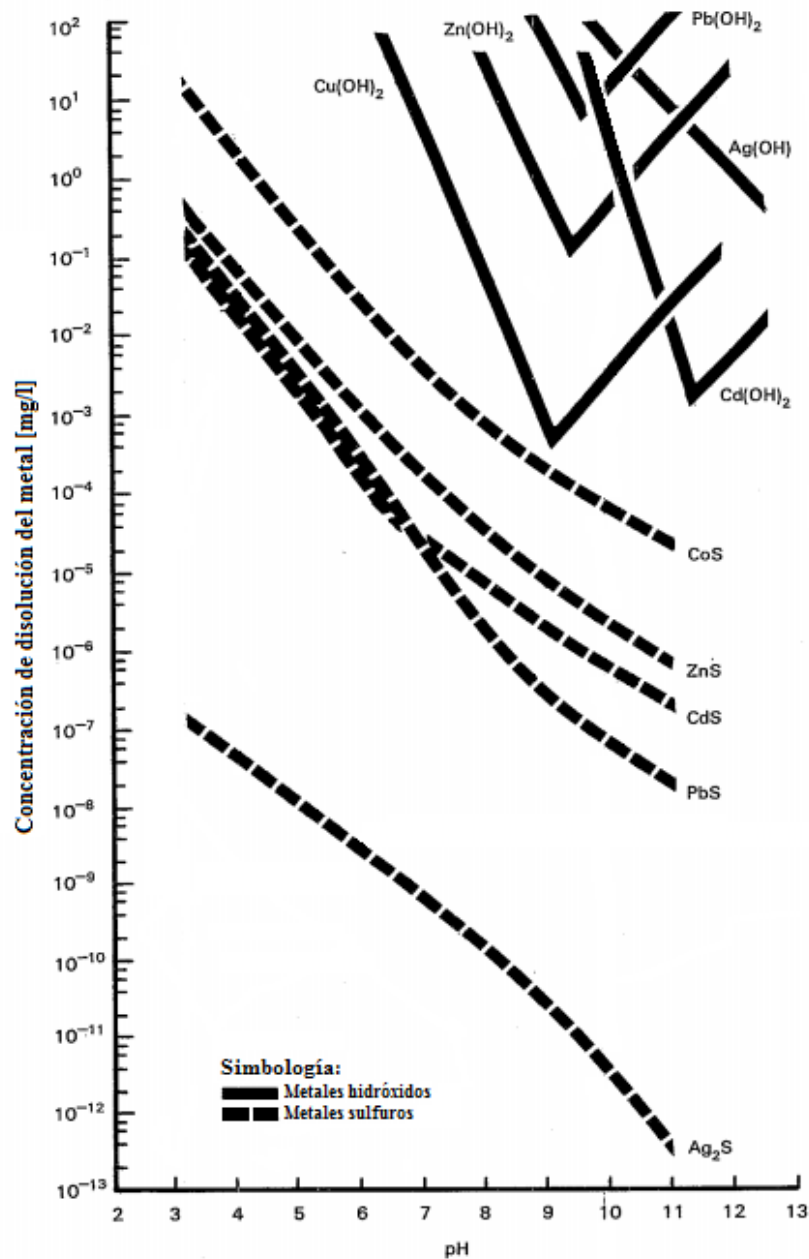


Ilustración 2.5. Gráfico de solubilidad [mg/L] vs pH, de metales hidroxidados y metales sulfurados. Fuente: US EPA

2.5.1.2. Humedad

La ocurrencia de fenómenos como la solubilización de contaminantes, la buena conductividad eléctrica y la electroosmosis dependen del grado de saturación del suelo. Pero a su vez, el flujo del líquido inter-poros que se da desde un electrodo hasta el otro, generalmente hacia el cátodo como ya se ha descrito, hace que el fluido se acumule en las cercanías de este, mientras que la vecindad del ánodo se va secando, efecto que es apreciable sobre todo en largos periodos de operación, resultando de esta manera una distribución no

uniforme de la humedad que produce poros de presión negativa, variaciones en el pH y el consecuente potencial zeta, lo que conlleva a irregularidades en el caudal electroosmótico, lo que finalmente puede causar que los contaminantes queden acumulados en alguna zona de la pulpa sin poder ser retirados en uno de los electrodos. Lo anterior se soluciona suministrando humedad al sistema a la misma tasa que ésta es drenada, lo cual también es importante para suplir las pérdidas por electrólisis y por calentamiento debido a la resistencia del terreno y a algunas reacciones exotérmicas.

En cambio, un exceso de humedad hace que se pierda el control de la dirección del caudal del fluido, pudiendo presentarse percolaciones contaminantes hacia las napas inferiores o cauces aledaños.

Es por todo lo anterior que para los relaves mineros se recomienda llevar a cabo la remediación electrocinética manteniendo una humedad de entre el 10 y el 30%, la mayoría de los metales pesados alcanza las mejores remociones en el rango entre 18 y 21%.

2.5.2. Naturaleza Geoquímica del Sedimento

2.5.2.1. Densidad de Carga y Potencial Zeta

En el caso de los contaminantes metálicos, entre más antiguo sea el sedimento a tratar, más adsorbidos se encuentran dichos elementos en el medio sólido, lo mismo si se trata de RISES, donde el grado de adsorción es más fuerte que en estados naturales. Esto se debe a que sus arcillas y limos han pasado por más procesos que hacen variar sus propiedades de carga eléctrica, tales como la mencionada sustitución isomórfica y las roturas de enlaces.

Aunque ahora bien, en el caso específico de los relaves, que son abundantes en sulfuros y Fe^{+2} convertible a Fe^{+3} , un fuerte agente oxidante, sumando la presencia de O_2 atmosférico y de agua, tienen así tendencia al drenaje ácido en el tiempo, del cual se discutió previamente, el cual contribuye a lixiviar metales pesados, por lo que pueden ser liberados en formas solubles y así disminuir sus concentraciones dentro del sólido.

2.5.2.2. Granulometría

La electrorremediación presenta buen funcionamiento en suelos finamente particulados, como los limosos y arcillosos, dado su mayor empaquetamiento y por ende menor permeabilidad, que permite que el caudal de la solución inter-poro se mantenga bajo control, aunque también puede ser útil para sedimentos arenosos, siempre y cuando exista un estrato impermeable bajo éstos que impida las percolaciones subterráneas y la respectiva polución.

La buena aplicabilidad del proceso electrocinético a suelos poco permeables, se da gracias a que los movimientos de materiales se basan en las líneas de campo eléctrico, así el flujo electroosmótico depende más de esa fuerza que de la tortuosidad que podría dificultar su

paso, como ocurre por ejemplo cuando el caudal es conducido por gradientes de presión hidráulica

Eso sí, es preferente no contar con un nivel muy alto de partículas demasiado finas, ya que en consecuencia el área superficial aumentaría, lo que otorgaría una mayor capacidad de adsorción a los contaminantes y de esta manera más dificultad para retirarlos.

2.5.2.3. Amortiguación de pH

La presencia de sustancias amortiguadoras en el suelo, tales como los fosfatos y los carbonatos, pueden llevar a que el frente ácido no pueda desarrollarse bien, incluso valores de pH muy bajos no podrían alcanzarse, reduciéndose así la solubilidad de los metales, por lo que se haría necesario añadir mejoradores que destruyan o actúen contra los compuestos *buffer*, o sustancias acomplejantes para poder disolver los contaminantes independiente del desarrollo de acidez.

2.5.2.4. Contenido ferroso

La presencia de hierro con valencia +2, pudiendo ser el propio de algunos minerales tales como la pirita, calcopirita, o de los formadores de suelo no metálicos como la biotita, sumado al pH ácido, que lo oxida a Fe^{+3} , favorece la disolución de otros metales pesados como el cobre covalentemente enlazado, gracias a que ese catión férrico es fuertemente oxidante.

2.5.3. Naturaleza de los Contaminantes

2.5.3.1. Concentración

En el caso de arcillas y limos contaminados con metales pesados, a bajas concentraciones de estos la electroósmosis se convierte en el principal tipo de tránsito de estos, pero a medida que las cantidades crecen, sobre todo la presencia de los parcialmente hidrolizables tales como Co^{+2} , Cd^{+2} y Cu^{+2} , es que entonces pasa a ser relegada al segundo lugar por la electromigración.

2.5.3.2. Valencia

El estado de oxidación de las especies de interés determinará su comportamiento en el proceso. Por ejemplo las valencias más comunes del cromo son Cr^{+3} , la cual se liga en hidróxidos catiónicos – $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ -, y Cr^{+6} , la que se encuentra fuertemente asociada a aniones cromatos – CrO_4^{-2} -, por ello los primeros se mueven hacia el cátodo y los otros en dirección al ánodo, entonces el cromo puede ser recuperado en cualquiera de ambos electrodos dependiendo de la carga eléctrica de sus iones.

2.5.4. Material y Arreglo de los Electrodo

A modo de evitar la introducción de más contaminantes al sistema es que se usan electrodos de materiales inertes a la óxido-reducción como el titanio – a veces este es recubierto por óxidos catalíticos – o bien hechos de sustancias reactivas, tales como el hierro o el grafito, que generen productos que no sean peligrosos. La superficie de los electrodos debe ser porosa para otorgar mejor contacto a los electrolitos y para la correcta formación y liberación de burbujas gaseosas generadas por la electrólisis del agua.

La geometría, tamaño, arreglo y distancia entre los electrodos incide en la eficiencia de la remediación. La disposición puede ser unidimensional – un par de electrodos – o bien bidimensional – varios electrodos –, la que dé mejores resultados dependerá mucho de cada caso en particular de sistema sedimento-contaminantes.

Los electrodos podrían estar insertos directamente en el suelo húmedo a tratar, pero se ha determinado que es menor el consumo energético al sumergirlos en pozos con agua, ya que así disminuye la resistencia que representaría la interfase entre estos y el sedimento

Mientras, las limitantes para decidir el tipo y la configuración de los electrodos son el costo de los materiales, seguido por la facilidad en su fabricación y su robustez, pero siempre los estudios previos a la remediación a gran escala serán determinantes en la selección.

2.6. Mejoras y Variantes de Electrorremediación

2.6.1. Aditivos [16]

Resumiendo los agentes de los que ya se ha hablado, a grandes rasgos se pueden clasificar en:

- Reguladores del pH, estos pueden ser ácidos para incrementar la disolución de contaminantes, básicos para prevenir que el pH baje hasta que el potencial zeta y por lo tanto el flujo electroosmótico reviertan su signo, o *buffer* para evitar cambios bruscos en el perfil ácido que provoque cambios repentinos en la magnitud o signo de la velocidad electroosmótica
- Reactivos que destruyan o inactiven sustancias amortiguadoras del suelo como lo son carbonatos y fosfatos, cuando esto sea necesario
- Agentes quelantes, que cambian las propiedades de carga del suelo, y/o de solubilidad de los metales independientemente del pH, mediante la formación de complejos

Los mejoradores se pueden aplicar antes de la remediación a modo de pretratamiento, o durante ella bombeándolos junto a los electrolitos

2.6.2. Electrodialisis [21]

El tratamiento electrodialítico es una modalidad de remediación electrocinética, en que se utilizan membranas de intercambio iónico selectivas, sobre todo entre el compartimento catódico y el de la pulpa, de modo de prevenir la penetración de aniones hidroxilos dentro del sólido que precipiten a los contaminantes metálicos y los inmovilicen siendo inefectiva su remoción, y también para mejorar el transporte de los cationes de interés hacia el cátodo, evitando que regresen al sedimento ante eventualidades tales como la inversión de la polaridad del sistema y la interrupción de la fuente de alimentación eléctrica. También disminuye el consumo de energía que sería utilizada para conducir un exceso de iones generados en un electrodo mediante el compartimento central.

Las membranas seleccionadas para detener el frente alcalino deben ser impermeables a los iones OH^- ; insolubles en la mayoría de los solventes; químicamente resistentes a la reducción y a las bases fuertes; tener alta resistencia mecánica por la transición de soluciones más concentradas a más diluidas – osmosis –, y baja resistencia eléctrica para no consumir una caída de voltaje significativa.

No obstante, el método electrodialítico es menos efectivo que la neutralización de los aniones OH^- producidos en el cátodo por parte de algún aditivo ácido, ya que los metales suelen acumularse sobre las membranas dificultando el tránsito y así aumentando la resistividad de la capa.

2.6.3. Pretratamientos

2.6.3.1. Lixiviación [21]

Consiste en mezclar el residuo sólido con soluciones lixiviantes que conviertan el elemento insoluble de interés a formas más solubles, este es el caso en que los metales están fuertemente ligados dentro de compuestos minerales tales como los sulfuros y carbonatos - generalmente mediante enlaces covalentes -, y no tan solo adsorbidos en la superficie de la partícula de arcilla o de limo, por ejemplo el cobre componiendo la calcopirita de los relaves. Las soluciones de ácido sulfúrico son por excelencia las lixiviantes del cobre y otros metales pesados dentro de minerales. Se ha propuesto también el uso de otras soluciones para este fin, como en las cuales el H_2SO_4 está acompañado por ácido nítrico o por sales férricas – Fe^{+3} -, debido a que estos últimos constituyen oxidantes fuertes; cloruro de amonio, el cual es selectivo disolviendo cobre y dejando intacto al hierro, y peróxido de hidrógeno potenciado en medio ácido, el cual resulta muy útil para oxidar sulfuros.

Para la lixiviación de gran parte del cobre insoluble, es necesario lograr un medio con un $\text{pH} \leq 4$

2.6.3.2. Aplicación de un Campo Eléctrico de Alta Intensidad [22] [23]

Un metal insoluble, esto es, fuertemente enlazado a otros elementos dentro de un mineral, se encuentra de esa manera ya que está en un equilibrio termodinámico, presentando un cierto potencial necesario para su oxidación y consecuente lixiviación, ocurriendo esto sólo a ciertos valores de pH. El diagrama de Pourbaix – también conocido como Eh-pH - grafica esta situación para algún mineral dado, a una cierta temperatura, en que se puede visualizar el estado en que se presentarán sus constituyentes a un determinado pH y nivel de potencial. De este modo el cobre de la calcopirita presenta un potencial de oxidación > 400 [mV], siendo liberado como Cu^{+2} en agua a $\text{pH} < 4$, tal como se aprecia en la figura 2.6.

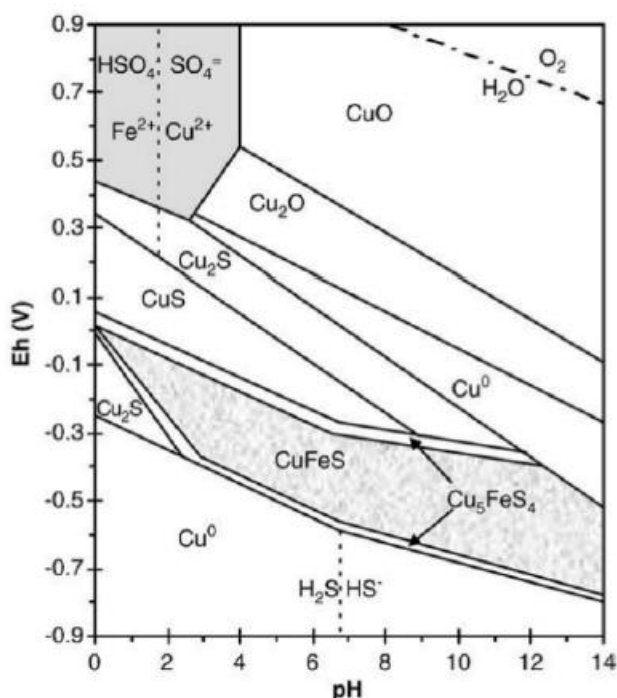


Ilustración 2.6. Diagrama de Pourbaix de calcopirita en agua, a 25 [°C]. Fuente: E.M. Córdoba et al

En este sentido de romper el equilibrio termodinámico es que la aplicación de potenciales en forma de campos eléctricos de alta intensidad ayuda en la lixiviación y en la desorción de los metales contaminantes, por ejemplo el mencionado cobre de la calcopirita.

2.6.4. Interrupción de la Polarización Interna [24] [25] [26]

El fenómeno de polarización interna de una celda de electrorremediación es propia y muy común en la aplicación de un voltaje de alimentación continuo entre los electrodos, y es análogo al comportamiento del ciclo de carga de un capacitor. Una señal de voltaje/corriente continua o directa implica que su magnitud y su sentido – signo - sea constante a lo largo del tiempo. Por lo tanto, siempre los iones electro-migrarán hacia el mismo electrodo, de signo

opuesto y fijo, los aniones siempre se moverán hacia el compartimento anódico y los cationes hacia la zona catódica. Así, sobre todo cuando hay implicados procesos de precipitación, aniones se acumulan en la vecindad del ánodo y cationes en las cercanías del cátodo, dicha acumulación hace que las cargas polarizadas a cada extremo de la celda generen un campo eléctrico interno de sentido opuesto al suministrado por la fuente de poder, y de magnitud creciente en el tiempo. La adición vectorial resulta en un campo resultante cada vez menor al aplicado externamente, lo que en consecuencia hace decaer cada vez más la corriente eléctrica que pasa por el sistema, disminuyendo así el flujo removedor de contaminantes e incidiendo de formas drásticas en la eficiencia de remoción de ellos.

$$V_{DC}(t) = ||V_{DC}||$$

Función del voltaje continuo

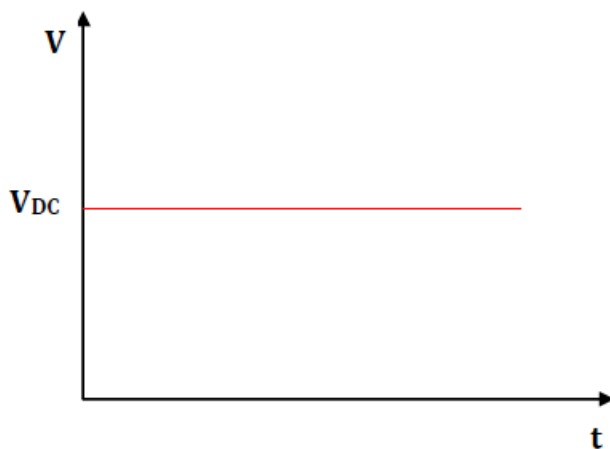


Ilustración 2.7. Representación de una función de voltaje continuo. Fuente: Omara Monárdez

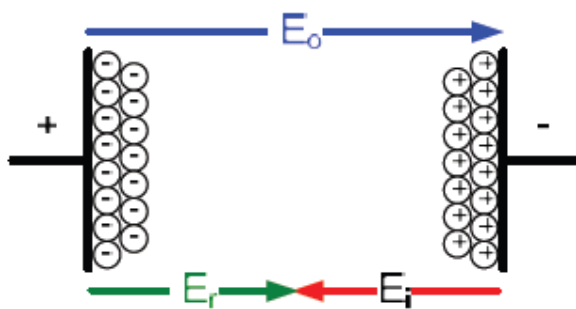


Ilustración 2.8. Representación del fenómeno de polarización. $\vec{E}_0$ es la magnitud del campo eléctrico suministrado externamente por la fuente, $\vec{E}_i$ es la magnitud del campo eléctrico formado internamente por los iones polarizados del sistema, $\vec{E}_r$ es la magnitud del campo eléctrico resultante, decreciente a través del tiempo. $\vec{E}_r = \vec{E}_0 + \vec{E}_i$. Fuente: Catalina González

Para reducir o retardar la ocurrencia de la polarización interna, se han propuesto las siguientes metodologías que consisten en alterar el tipo de señal eléctrica entregada al sistema:

- Sumar una señal alterna a la señal continua. El tipo de voltaje/corriente alterno más típico es aquel que representa una función sinusoidal a través del tiempo, centrada en el eje horizontal de modo que el semiperiodo en que la señal tiene un determinado sentido es igual al semiperiodo en que la señal presenta el signo opuesto. Cuando se invierte el signo de la señal en la celda de electroremediación, los electrodos invierten su polaridad, de modo que el ánodo adquiere carga eléctrica negativa y el cátodo queda cargado positivamente.

Al combinar una señal alterna con una continua, de modo que la amplitud de la primera sea mayor que la magnitud de la segunda, sucede un desplazamiento vertical en el gráfico, de modo que ocurren dos efectos

- El semiperiodo en que la señal tiene un sentido positivo - esto consiste en una corriente que, para efectos prácticos de convención, va desde lo que se considera el ánodo hasta lo que se denomina el cátodo - es mayor que el semiperiodo en que adquiere signo negativo.
- En términos de valores absolutos, la amplitud de la semionda positiva es mayor que la de la semionda negativa.

$$V_{AC}(t) = ||V_{AC}|| \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \phi)$$

Función del voltaje alterno

$$V_{mix}(t) = ||V_{DC}|| + ||V_{AC}|| \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \phi)$$

Función de voltaje mixto

$$||V_{DC}|| < ||V_{AC}||$$

Condición para la electroremediación con señal mixta

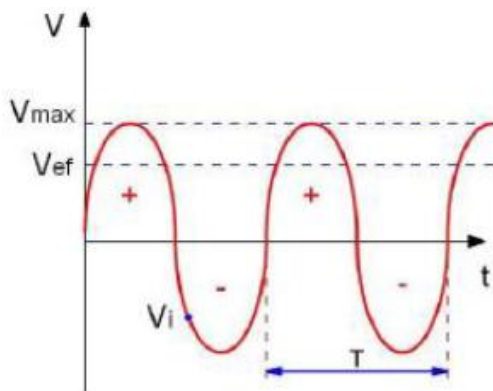


Ilustración 2.9. Representación de una función de voltaje alterno. $V_{max}=||V_{AC}||$. Fuente: Omara Monárdez G.

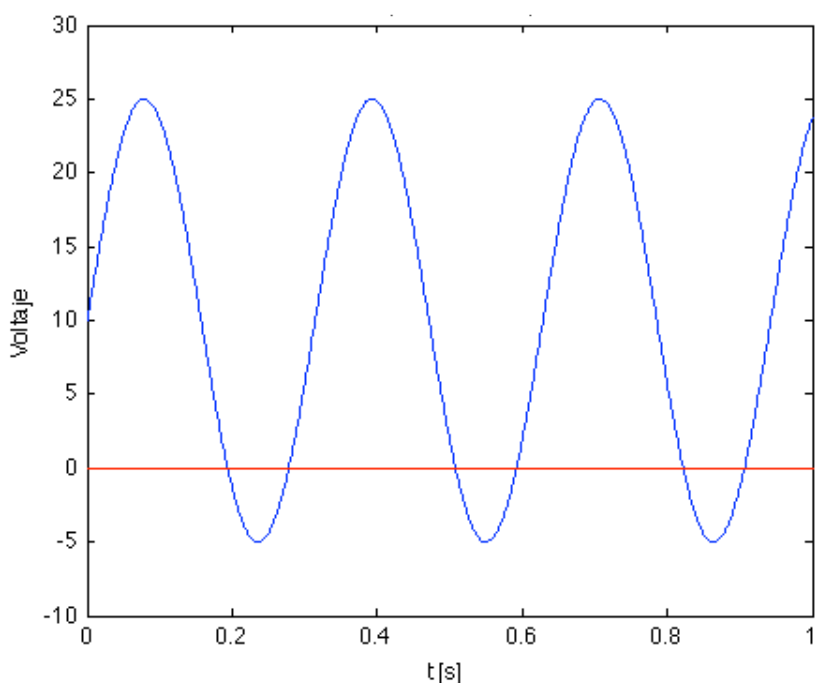


Ilustración 2.10. Representación de una función de voltaje mixto continuo-alterno. $\|V_{DC}\|=10$ [V], $\|V_{AC}\|=15$ [V], $T=0,3$ [s], $f=3,3$ [Hz]. Fuente: Carlos Jorquera.

Entonces, al invertirse la polaridad de los electrodos, la electromigración/electroósmosis revierte también su sentido, lo que hace que los iones se «devuelvan» en el camino avanzado, haciendo su distribución, y por lo tanto también el perfil de pH, más uniformes, retardando la aparición de un campo eléctrico interno. Pese a ello, la eficiencia de remoción de contaminantes no se ve afectada ya que dicho retorno es de menor magnitud y duración que el flujo considerado positivo, incluso para los mismos tiempos de aplicación puede aumentar al triple con la inversión periódica.

- Suministro de un campo eléctrico pulsado, que tenga periodos de encendido interrumpidos por tiempos de apagado de la señal. Con la diferencia de potencial en funcionamiento, el flujo de contaminantes es predominantemente por electromigración/electroósmosis, como se ha reiterado, pero al eliminarla, y al haberse concentrado los cationes más cerca del cátodo habiendo a su vez sido removidos de la vecindad del ánodo, empieza el transporte por difusión dada por el gradiente químico, con lo que los iones positivos tienden a retornar hacia la zona anódica. Lo mismo ocurre respectivamente con los aniones. Por lo tanto nuevamente se crean condiciones de mayor uniformidad en cuanto a concentraciones y a pH a lo largo de la celda, y otra vez el tránsito opuesto – apagado de la fuente – es de menor duración y así no disminuye la eficacia de la remediación

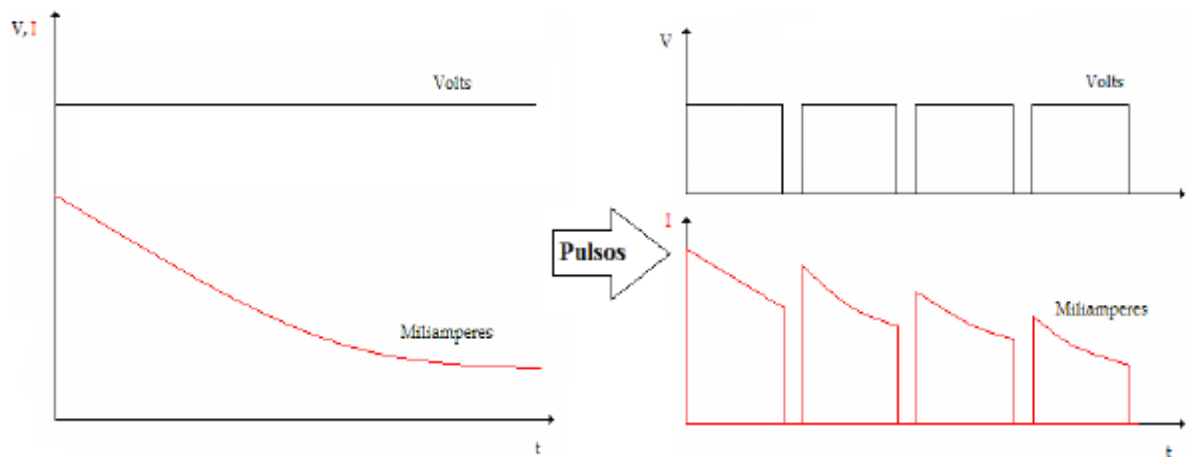


Ilustración 2.11. Comportamiento del voltaje y la corriente en el sistema sin y con aplicación de pulsos. Fuente: Omara Monárdez.

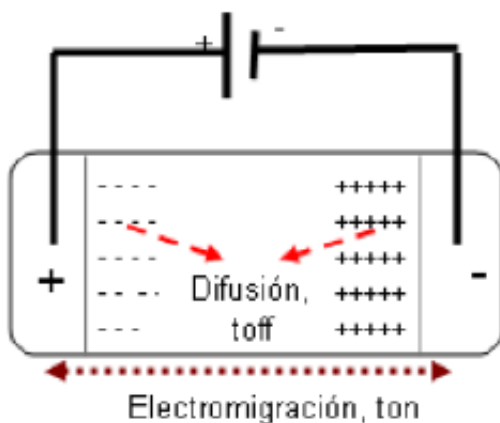


Ilustración 2.12. Fenómenos de transporte de los iones durante los instantes de encendido y apagado del voltaje pulsado. Fuente: Omara Monárdez.

- Aplicación de ambos métodos en conjunto. Trabajos anteriores para relaves provenientes de la pirometalurgia del cobre han mostrado que las condiciones más óptimas de operación consisten en que, para un campo eléctrico alterno+continuo eficaz de unos 0,7 [V/cm], se aplique una frecuencia de alrededor de 1 [kHz] y una razón de periodos encendido/apagado de 25, con más de 50 de estos ciclos por día.

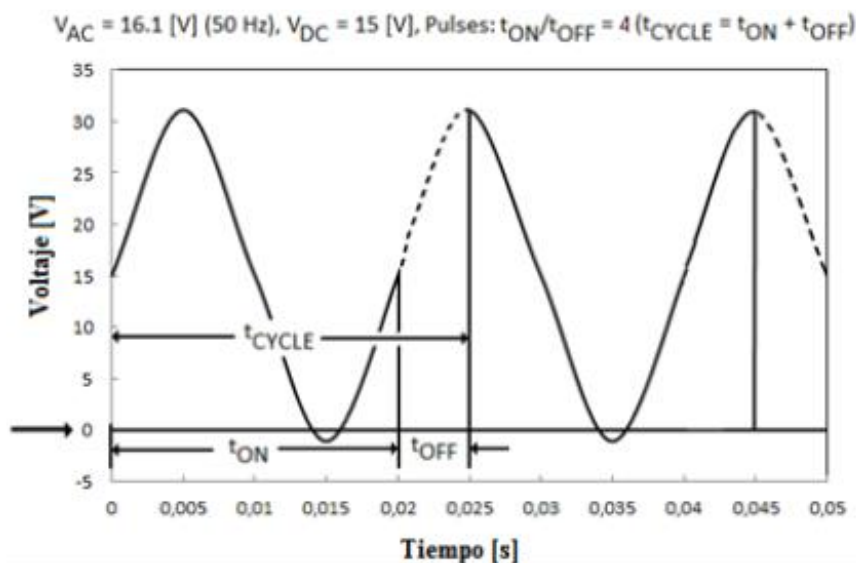


Ilustración 2.13. Representación de la función de voltaje mixto continuo-alterno y pulsado.
Fuente: Omara Monárdez.

2.6.5. Inserción de Placas Bipolares [26] [27]

Las placas bipolares son láminas de un material conductor e inerte a la óxido-reducción, las cuales, al ser colocadas de forma perpendicular a las líneas de campo eléctrico dentro del electrolito de una celda electroquímica, esto es, entre los electrodos de un solo signo – electrodos monopolares – adquieren una carga de igual magnitud pero opuesta en signo en cada una de sus caras, negativa si la faz está frente al ánodo y positiva en la que enfrenta al cátodo. La celda queda dividida en sub-celdas electroquímicas independientes, es decir, cada una constituyendo un elemento de circuito eléctrico o impedancia por separado, conectados en serie, donde el voltaje externo aplicado se divide de tal manera que las diferencias de potencial individuales en cada sub-compartimento suman en total dicho valor alimentado por la fuente de poder –menos las caídas de tensión en otros elementos –, y la corriente eléctrica transita siendo la misma en cada uno de ellos.

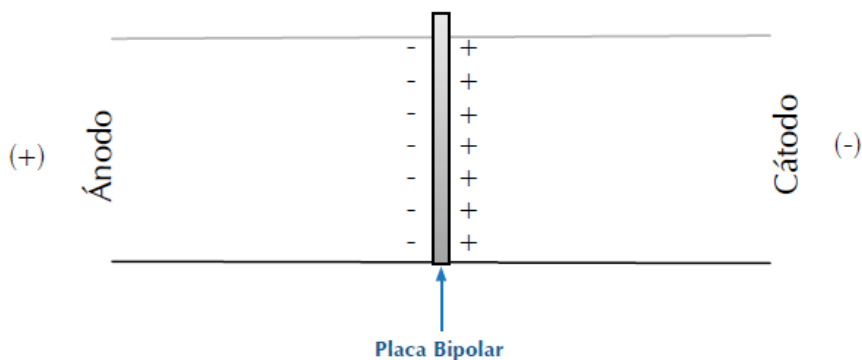


Ilustración 2.14. Comportamiento de una placa bipolar inserta dentro de una celda electroquímica. Fuente: Carlos Jorquera.

Las placas se caracterizan por su conexión «flotante» al circuito, esto significa estar insertos en el sistema sólido-electrolito sin mediar cables conductores, dejando que la corriente eléctrica fluya y los cruce.

Las placas bipolares se han aplicado en la electroobtención de cobre en la hidrometalurgia, en la desfluorización del agua, en la reducción de algunas sales para conseguir metales, y en algunas baterías de combustible. Actualmente está en estudio su uso en remediación electrocinética, en cuya escala de laboratorio se ha observado que:

- Disminuyen los trayectos necesarios para la electromigración, esto equivale a la reducción de la resistencia eléctrica la cual es directamente proporcional a la longitud en que se encuentra representada
- Aumentan la superficie de los electrodos
- Fomentan la electrólisis *in situ* del agua contenida entre los poros del relave, con los consiguientes frentes ácidos

Como resultado se ha demostrado que la eficiencia de remoción de contaminantes mejora significativamente a medida que se aumenta el número de placas insertas, también pueden acortar la duración de la operación

Para procurar disminuir la polarización interna, la cual también ocurre entre las placas, se puede aplicar esta técnica de igual modo mediante señales que cambien su polaridad periódicamente, y/o en forma de pulsos.

2.6.6. Tratamiento de suspensiones [28]

Al suelo o relave, para someterlo a electrorremediación, se le añade agua por sobre su límite de saturación, es decir, sobre el punto en que el sólido pierde su estructura y comienza a comportarse como suspensión fluida. Los mejores resultados se tienen cuando la celda electrodialítica cuenta con agitación mecánica de modo que no se presente decantación, siendo más óptima cuando se hace por aireación, ya que así se suministra oxígeno para la eventual oxidación de metales covalentes. Por consiguiente los principales fenómenos

implicados en el tratamiento cambian en este caso, siendo significativas la electromigración, la electroósmosis, la electroforesis y la convección.

Se ha observado que al tratar suspensiones, los fenómenos electrocinéticos, y por lo tanto la remoción son más rápidos, disminuyendo la resistencia, ya que los sólidos empaquetados representan obstáculos en el tránsito iónico. Además, al no formarse gradiente de concentración de materia debido a la agitación, se anula el efecto de polarización.

2.6.7. Extracción secuencial [19] [21]

Ante la presencia de más de un contaminante susceptible de ser remediado electrocinéticamente, estos se pueden retirar en distintas etapas. Por ejemplo en el caso de que existan cationes metálicos y sustancias orgánicas tóxicas, los primeros contribuyen a la disminución del potencial zeta dado que están repletando los sitios de adsorción y balanceando las cargas, quedando más adheridos, lo que reduce el flujo electroosmótico responsable de arrastrar a los solutos orgánicos neutros. Es por eso que se aprovecha la electromigración causada por el campo eléctrico para primero coleccionar los metales pesados, una vez apartados éstos, el caudal electroosmótico debiera aumentar y ahí recién poder extraer los compuestos orgánicos en forma significativa.

2.6.8. Procesos de remediación híbridos [16] [19]

La versatilidad de la remediación electrocinética permite incluso que ésta se pueda desarrollar en conjunto con otras técnicas a modo de complementarla, algunas de ellas como las que se vieron en el capítulo de «Antecedentes». Ello en la búsqueda de reducir costos, tiempos de tratamiento o de incrementar la eficiencia en caso de que no se puedan aplicar otras mejoras, como lo son algunos aditivos que están regulados como contaminantes:

- En conjunto con un tratamiento de ultrasonido, este último, mediante sus ondas mecánicas que provocan vibraciones, ayuda a desorber elementos como zinc y cadmio en suelos arcillosos, previo a la aplicación de los fenómenos electrocinéticos. También puede causar un fenómeno denominado «sonólisis del agua», en que esta molécula se disocia en radicales como hidroxilos y peróxidos.
- La bioelectrocinética combina los efectos electrocinéticos tales como la desorción y la migración de contaminantes al aplicar un voltaje, para que ellos sean incorporados al metabolismo de microorganismos o puesto en contacto con metabolitos que los biodegraden y/o estabilicen. De ser necesario, se pueden también enriquecer los suelos con nutrientes para posibilitar la actividad biológica. Entre estos procesos está el que se conoce como «*Lasagna*» debido al intercalamiento entre capas de suelo contaminado con otras de materia orgánica con microorganismos habitándolas, todo ello entre electrodos dispuestos de forma horizontal
- La fitoelectrocinética aplica un campo eléctrico en un terreno cultivado con vegetales, los cuales, una vez desorbidos los contaminantes, los pueden integrar a su fisiología

para extraerlos, acumularlos, inmovilizarlos o degradarlos. La incorporación de especies vegetales suele incrementar los tiempos de tratamiento.

- El uso de barreras de distintos tipos – reactivas, biológicas, sistemas de drenaje y bombeo, etc – evita que un eventual exceso de humedad en los suelos fluya con contaminantes disueltos hacia direcciones no deseadas.
- La estabilización electroquímica utiliza las reacciones propias de óxido-reducción de contaminantes para convertirlos a formas más susceptibles de ser inmovilizadas por la inyección de ciertos agentes, cuando aquellas sustancias problemáticas no se pueden remover del terreno a tratar hasta un nivel aceptable, dadas por ejemplo concentraciones demasiado abundantes
- Se aprovecha el calentamiento provocado por la resistencia del terreno al paso de la corriente propia de la electrorremediación, para obtener efectos térmicos, los cuales pueden ser:
 - Disminución de la viscosidad del fluido inter-poro debido al aumento de temperatura, lo que a la vez incrementa la velocidad electroosmótica
 - El aumento de energía interna otorga la cinética necesaria para desorber ciertos contaminantes
 - La evaporación de tóxicos volátiles
 - La aceleración del metabolismo de microorganismos biodegradadores.

2.7. Parámetros Eléctricos de la Remediación Electrocínética

2.7.1. Voltaje y Campo Eléctrico [14] [29]

El voltaje o diferencia de potencial, suministrado por una fuente de poder, es la fuerza electromotriz que, – al igual como el gradiente de temperatura genera el tránsito de calor, el de concentración causa la difusión, o el de presión el caudal de fluidos –, genera el flujo de cargas, las cuales viajan en dirección a uno de los electrodos, siendo por lo tanto lo que permite que ocurran las reacciones electrocinéticas. El campo eléctrico, en este caso, dada la a menudo simple geometría del circuito, es el voltaje total entregado por la fuente, dividido entre la longitud por la que fluyen las cargas –entre ánodo y cátodo –.

$$\vec{E} = \frac{\Delta V}{l} \quad \text{Campo eléctrico}$$

$$\vec{E}(x, y, z) = -\frac{\partial V(x, y, z)}{\partial x} - \frac{\partial V(x, y, z)}{\partial y} - \frac{\partial V(x, y, z)}{\partial z} \quad \text{Campo eléctrico generalizado en un espacio}$$

En el caso de la remediación electrocinética de suelos, a escala banco se aplican bajos gradientes, de entre 0,5 y 10 [V/cm], pero los más utilizados suelen oscilar entre 1 y 2 [V/cm].

En una señal alterna o mixta, es conveniente, para muchas definiciones y estimaciones, promediar todos los valores instantáneos que toman las funciones del voltaje y la corriente,

mediante la media radical cuadrática – valor RMS, por las siglas en inglés de «*root mean square*» -. Se tomará como ejemplo una diferencia de potencial

$$V_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{T} \cdot \int_{t_i}^{t_i+T} (V(t))^2 dt}$$

Definición general de un voltaje RMS

De este modo se obtienen:

$$V_{RMS} = \frac{\|V_{AC}\|}{\sqrt{2}}$$

Voltaje RMS para una señal alterna pura

$$V_{RMS} = \sqrt{\|V_{DC}\|^2 + \frac{\|V_{AC}\|^2}{2}}$$

Voltaje RMS para una señal mixta

De la misma manera se pueden calcular, por consiguiente, las magnitudes RMS de campo eléctrico y de corriente

El valor RMS también se conoce como valor eficaz. Una señal sinusoidal – pura o mixta - convertida a su valor eficaz, produce los mismos efectos que si se estuviera aplicando una función constante – continua - de igual magnitud.

2.7.2. Corriente Eléctrica [29]

La corriente producida será directamente proporcional a la diferencia de potencial eléctrico, dependiendo de la impedancia – su inverso constituye la constante de proporcionalidad -, esta última es la oposición al paso del flujo alterno de cargas, y que como se verá, consta de una combinación de elementos resistivos, capacitivos e inductivos.

$$I = \frac{\Delta V}{Z}$$

Ley de Ohm Alterna

La aplicación de un bajo gradiente de voltaje produce una corriente también pequeña, con una densidad del orden de unos mA/cm² – la densidad se mide con respecto al área de la sección transversal que las cargas atraviesan -. Con ello se reduce el riesgo de electrocución para los operarios de planta y el sobrecalentamiento del terreno

$$J = \frac{I}{A}$$

Densidad de corriente

$$I = \int_S J \cdot dA$$

Definición generalizada de corriente/densidad de corriente

2.7.3. Carga Total y Carga Neta [29]

La carga es una propiedad intrínseca conservativa y cuantizada que pueden presentar las partículas, y se pueden dar de dos formas: negativa o positiva. Esta propiedad es la causante

de una de las cuatro fuerzas fundamentales existentes en la física, la fuerza eléctrica, que a su vez es una de las dos manifestaciones del electromagnetismo, junto a la fuerza magnética. Una partícula cargada genera un campo de fuerzas a su alrededor, el ya visto campo eléctrico, el cual repele a otras cargas de igual signo y atrae a las que poseen el signo contrario. La cantidad de cargas que fluye durante un tiempo determinado, o equivalentemente la rapidez de estas, es la ya también mencionada corriente eléctrica, por lo cual la carga se puede definir en función de la última.

$$Q = \int_{t_i}^{t_f} I(t) \cdot dt$$

Carga eléctrica en función de la corriente

La corriente eléctrica se define como el flujo en el sentido en que viajan las cargas positivas, o, lo que es lo mismo, en el sentido contrario al desplazamiento de los electrones. Cuando una corriente es alterna cambia su polaridad, es decir, su signo, y esto significa que las cargas se mueven en ambos sentidos en forma intermitente. De ahí viene la importancia de distinguir entre la carga neta y la carga total o absoluta que pasa por un circuito, lo que es más sencillo de describir en términos de integrales o áreas bajo la curva de funciones.

- La carga neta, como indica su nombre, toma en cuenta el desplazamiento neto o efectivo que tuvieron las partículas. Se calcula como una integral común y corriente, sin transformar a valores absolutos, esto es:
«|Área bajo la curva sobre el eje horizontal|» - «|Área sobre la curva bajo el eje horizontal|»

Así, para una corriente alterna pura:

$$Q_{Neta} = 0$$

Carga neta para corriente alterna

- La carga total considera el trayecto absoluto que recorrieron las partículas, independientemente de su sentido. Para ello se suman las áreas dentro de la curva en forma de valores absolutos

$$\llcorner |Área bajo la curva sobre el eje horizontal| \rrcorner + \llcorner |Área sobre la curva bajo el eje horizontal| \rrcorner$$

De este modo, para una corriente alterna pura:

$$Q_{Total} = \frac{t_f - t_i}{T} \cdot \left(\left| \int_{t_i}^{t_i + \frac{T}{2}} I_{AC}(t) \cdot dt \right| + \left| \int_{t_i + \frac{T}{2}}^{t_i + T} I_{AC}(t) \cdot dt \right| \right) \text{Carga total para corriente alterna}$$

Finalmente, para la corriente continua se da la siguiente relación

$$Q_{Neta} = Q_{Total} = ||I_{DC}|| \cdot (t_f - t_i)$$

Carga neta y total para corriente continua

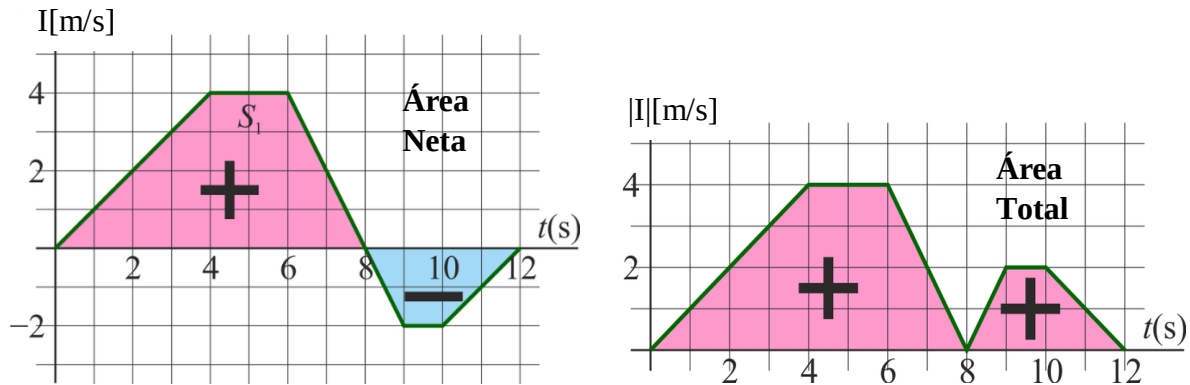


Ilustración 2.15. Comparativa entre las definiciones de integral neta e integral total, para una función arbitraria. Fuente: Departamento de Física Aplicada. Universidad de Sevilla [30]

2.7.4. Energía y Potencia [29]

El campo eléctrico aplicado trae consigo y suministra la energía necesaria para establecer la corriente eléctrica. Para conocer la energía total que fue consumida se debe calcular en términos de flujo absoluto de las cargas, es por esto que en la presente investigación el consumo se debe definir así:

$$E_E = V_{RMS} \cdot Q_{Total} \quad \text{Energía eléctrica consumida}$$

Esa fórmula ha sido integrada respecto al tiempo a partir de la definición de potencia eléctrica disipada, la cual es la derivada del trabajo realizado por unidad de tiempo

$$P_E = \frac{dW_E}{dt} = \frac{dW_E}{dQ} \cdot \frac{dQ}{dt} = V \cdot I \quad \text{Potencia eléctrica}$$

2.7.5. El Circuito Eléctrico y sus Elementos

2.7.5.1. Resistencia [29] [31]

La resistencia es una propiedad de cada material y de su geometría, esto porque a nivel microscópico representa las colisiones de las cargas fluyendo en una corriente contra las estructuras atómicas y/o moleculares fijas. Es por ello que, en el caso de los sólidos, los metales representan las más bajas resistencias y por lo tanto son excelentes conductores eléctricos, ya que, éstos conforman los denominados «enlaces metálicos», en los cuales los núcleos atómicos se estructuran dejando que los electrones de valencia fluyan prácticamente en libertad, formando un «caudal» en que estas partículas negativas, en realidad, no están ancladas de forma permanente a un átomo en particular, sino que más bien son compartidos por todos ellos indistintamente.

$$I = \frac{\Delta V}{R} \quad \text{Ley de Ohm continua}$$

Entonces la resistencia es una medida macroscópica de la cantidad de choques que ocurren a nivel atómico/molecular, impactos mediante los cuales las partículas móviles transfieren parte de su energía cinética a las que están fijas, convirtiéndose en energía interna, por lo mismo, la temperatura de los resistores aumenta cuando fluye una corriente eléctrica en ellos.

En una solución líquida, los iones disueltos constituyen las cargas que pueden desplazarse, conduciéndose corriente eléctrica, es por eso que en los electrolitos, a medida que aumenta la concentración de especies iónicas, la conductividad – el inverso de la resistividad - es mayor. La resistencia está dada por las moléculas sin carga y/o inmóviles por entre las cuales deben abrirse paso cationes o aniones. En el caso del sistema suelo/solución inter-poros, los principales obstáculos que encuentran en su camino los solutos iónicos son las partículas de limos y arcillas que conforman el lecho, y también se puede encontrar la resistencia propia del fluido.

$$R = \rho_m \cdot \frac{l}{A}$$

Resistencia en función de la resistividad de un material

A nivel de interfases, tanto sólido-líquido o líquido-gas – esta última presente en la electrólisis del agua -, se pueden apreciar otros elementos resistivos, tales como resistencia a la transferencia de carga, que actúa contra el paso de electrones desde el sustrato a oxidarse por la interfase hasta el electrolito, y viceversa en el caso que se reduzca. También existe la resistencia a la polarización, que es la oposición a que las cargas se separen formando la doble capa electroquímica bajo la aplicación de un potencial externo.

$$R_{TC} = \frac{R_g \cdot T^\circ}{n_{e-} \cdot F \cdot I_{TC}}$$

Resistencia a la transferencia de carga

2.7.5.2. Capacitancia [29] [31] [32] [33] [34] [35]

Un capacitor está formado por dos conductores cargados en igual magnitud y en signo contrario, separadas por vacío o material aislante conocido como dieléctrico. Se dice que la energía potencial eléctrica es almacenada en el capacitor, en forma de campo eléctrico generado por los electrodos cargados, para entregarla en un proceso de descarga. La cantidad de carga que es capaz de adquirir un condensador – sea considerada la negativa o la positiva, que son de igual magnitud - es directamente proporcional al voltaje que se forma entre las placas opuestas, siendo la capacitancia la constante de proporcionalidad.

$$Q = C \cdot \Delta V$$

Definición de capacitancia

$$I = C \cdot \frac{dV}{dt}$$

Definición de capacitancia con derivada respecto al tiempo

En el caso de una celda electroquímica, tal como un sistema de remediación electrocinética, ésta se puede comportar como un capacitor macroscópico, dado que los electrodos, los cuales son conductores están sometidos a una diferencia de potencial y cargados en igual magnitud

y signo opuesto, y el suelo entremedio, que tiene una resistencia considerable, constituye el dieléctrico. También todo ello ocurre en el culombímetro de cobre.

Por otra parte, aparecen otros muchos otros elementos que se comportan como capacitores al aplicarse un campo externo, del orden promedio de los nanómetros, conformados por la doble capa eléctrica de las partículas de suelo, donde cada folio constituye una placa cargada; el voltaje corresponde al potencial que se establece, que en reposo sería la contraparte del potencial zeta – esto es, medido desde el sólido hasta la capa difusa - y que bajo la aplicación de un voltaje externo considera el sobrepotencial creado; en tanto que la interfase, al no contener iones disueltos, se toma por dieléctrica dada entonces la baja conductividad del agua pura. Además, en la electrólisis del agua, tanto en el ánodo como en el cátodo, se forma una doble capa en la interfase sobre los electrodos de titanio, lo que constituye dos condensadores más.

Por otro lado, cuando se aplica un voltaje externo, aparece la capacitancia de polarización, la cual puede llegar a ser unas 100 veces mayor que la capacitancia de doble capa en reposo.

$$C = \kappa \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{A}{l} \quad \text{Capacitancia para un condensador ortogonal}$$

$$C = \frac{4 \cdot \pi \cdot \kappa \cdot \varepsilon_0}{\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_e}} \quad \text{Capacitancia para un condensador esférico}$$

$$C = \frac{4 \cdot \pi \cdot \kappa \cdot \varepsilon_0 \cdot l}{\ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right)} \quad \text{Capacitancia para un condensador cilíndrico}$$

La distancia entre las «placas» de un condensador de doble capa se considera casi equivalente a la longitud de Debye característica del electrolito, la cual se define como el largo sobre el cual las cargas «apantallan» un campo eléctrico, dicho de otra manera, es la distancia sobre la cual pueden separarse significativamente las cargas de signo opuesto.

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\kappa \cdot \varepsilon_0 \cdot R_g \cdot T^\circ}{2 \cdot F^2 \cdot M}} \quad \text{Longitud de Debye para un electrolito}$$

2.7.5.3. Inductancia [29] [36]

Cuando se trabaja con señales alternas y con inductancias, se deben tener en perspectiva ambos aspectos de electromagnetismo, que son los campos de fuerzas eléctricos y los magnéticos, cuyos orígenes, descritos por las cuatro leyes de Maxwell, acá se comentarán cualitativamente:

- Una carga eléctrica en reposo genera un campo eléctrico constante en el tiempo
- Una corriente eléctrica arrastra consigo un campo eléctrico con cierta velocidad asociada. También, la magnitud de una carga eléctrica en un lugar puede variar en el tiempo, como cuando se carga y descarga un capacitor. Estas variaciones del campo eléctrico en el tiempo causan un campo magnético, apareciendo una bipolarización

en un material – imán – consistente en un polo norte y en un polo sur entre los cuales aparece el gradiente, siempre ambos se hallan en conjunto – no se han descubierto monopolos magnéticos -.

Algunos materiales, principalmente el hierro, seguido por el cobalto, por el níquel, y en menor medida el gadolinio y el disprosio, y también algunas aleaciones y compuestos que incluyen estos elementos, tales como la magnetita, son ferromagnéticos, esto es, que pueden presentar un campo magnético neto distinto de cero incluso en reposo, debido a que poseen electrones de valencia desapareados con movimientos rotacionales – «*spin*» – y traslacionales, de tal forma que no se encuentran alineados junto a otros electrones cuyos movimientos en sentido contrario generarían campos magnéticos opuestos que cancelen a los de estas partículas, que se encuentran «solitarias» en sus respectivos sub-orbitales.

- Un campo magnético variable en el tiempo, debido por ejemplo al movimiento relativo entre un material ferromagnético imantado y una bobina conductora, produce un campo eléctrico, induciendo un voltaje en el devanado.

La inductancia es la medida de la oposición de un material a que un campo magnético externo haga aparecer una corriente en él. En otras palabras, análogamente a cuando la resistencia eléctrica convencional se opone al flujo de cargas dado un voltaje continuo, la inductancia se opone a la variación de la corriente alterna a través del tiempo. Matemáticamente hablando:

$$\frac{dI}{dt} = \frac{\Delta V}{L} \quad \text{Analogía de la inductancia con la resistencia convencional}$$

La aparición de inductancia requiere que un conductor rodee un campo magnético variable, generalmente dicho material está en la forma de una bobina devanada con varias vueltas. Se ha apreciado el fenómeno dentro de algunas celdas electroquímicas, pero no hay consenso de su origen, se le denomina en términos más realistas «pseudo-inductancia». Se presume que en el caso que exista electrodeposición reductora de metales en un cátodo, se forma algo similar a una espira o bobina rodeando al electrodo, el cual conduce corriente sinusoidal variable formando un campo magnético por entre el metal reducido. Sin embargo, debido a que en la remediación electrocinética de relaves los metales reducidos en el cátodo quedan dispersos en una suspensión, pocas veces homogénea, sin electrodepositarse sobre el electrodo, se supondrá que no hay formación una inductancia apreciable en la celda.

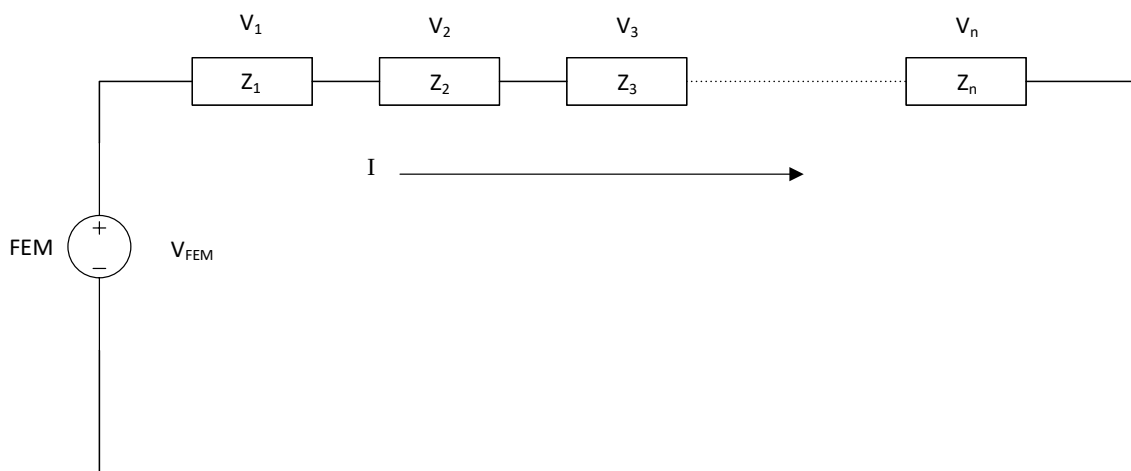
Pese a lo anterior, hay que poner atención a lo que sucede en la instrumentación por fuera de la celda electroquímica. Por los cables conductores que conectan la fuente de poder con el esquema de electrorremediación, circula una corriente variable ya que corresponde a una señal continuo-alterna. En muchas ocasiones, pese a que un alambre no esté devanado en más de una vuelta, de todas formas se puede apreciar en él una leve auto-inductancia dada la corriente variable que la atraviesa.

$$L_s[nH] = 2 \cdot l[cm] \cdot \left(2,303 \cdot \log \left(4 \cdot \frac{l}{d} \right) - l[cm] + \frac{\mu_m}{4} + \frac{d}{2 \cdot l} \right) \quad \text{Correlación para la autoinductancia de un cable}$$

2.7.5.4. Modelamiento de Circuitos [16] [29] [37] [38] [39] [40]

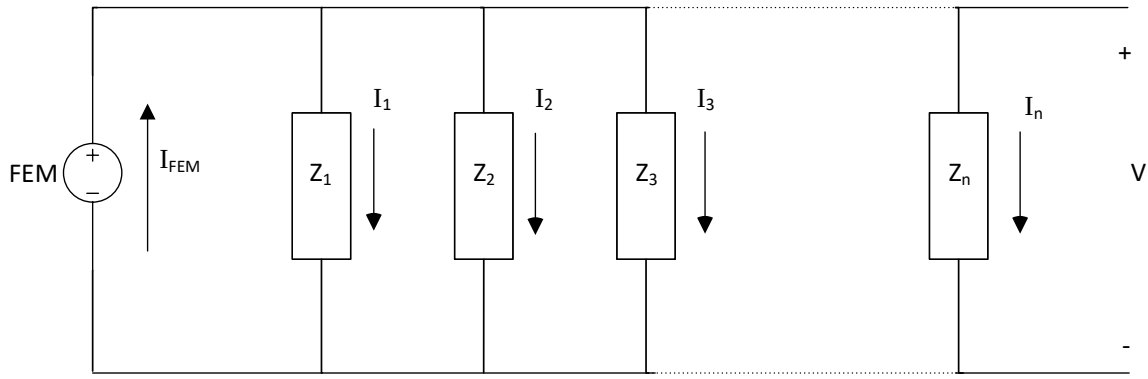
Un circuito eléctrico se define como la interconexión, mediante conductores ideales (resistencia ≈ 0), de fuentes de fuerza electromotriz – FEM - con otros elementos, en el caso de la presente investigación son los denominados “elementos pasivos” – resistores, condensadores e inductores -, nombre que se les da ya que no entregan energía eléctrica, sólo pueden almacenarla o dispersarla. Cuando hay más de dos elementos – que son fundamentalmente una FEM y dos o más elementos pasivos -, se pueden crear dos tipos de conexiones, enunciados derivados de las leyes de Kirchhoff y a partir de los caracteres conservativos de la carga y de la energía:

- Configuración en serie, la cual constituye una sola vía para la corriente eléctrica, en que las caídas de tensión en los elementos pasivos se dividen de tal forma que su suma es igual al voltaje de la o las fuentes de poder
- Configuración en paralelo, las corrientes se dividen en distintos ramales de tal modo que su suma equivale a la única corriente entrante/saliente, mientras que las caídas de tensión en los bornes de cada elemento son idénticas a la de la/s fuente/s



$$V_{FEM} = \sum_{k=1}^n V_k$$

Ilustración 2.16. Circuito en serie. Fuente: elaboración propia



$$I_{FEM} = \sum_{k=1}^n I_k$$

Ilustración 2.17. Circuito en paralelo. Fuente: elaboración propia

Las impedancias, las cuales son las constantes de proporcionalidad que relacionan corrientes con voltajes, se pueden calcular como sigue

$$Z_{eq} = \sum_{k=1}^n Z_k \quad \text{Impedancia equivalente para conexiones en serie}$$

$$\frac{1}{Z_{eq}} = \sum_{k=1}^n \frac{1}{Z_k} \quad \text{Impedancia equivalente para conexiones en paralelo}$$

Poco se ha estudiado acerca del comportamiento como circuito eléctrico de los sistemas de remediación electrocinética, menos aún en regímenes de señal mixta continuo-alterna. K.R Reddy *et al* propusieron un modelo de impedancia en el sistema partícula-líquido interporo, el cual se enseña acá en la figura 2.18. Se debe tener en cuenta que la rama inferior - por donde fluye la corriente « i_b » - representa sólo una partícula sólida, por lo cual se repite « n » veces en paralelo en la celda.

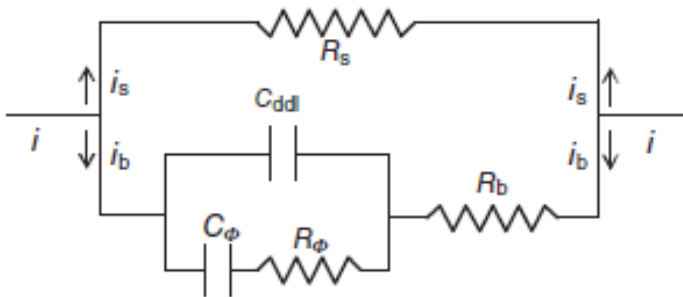


Ilustración 2.18. Modelo de circuito para el sistema partícula sólida-electrolito. Donde i : corriente total, i_s : corriente que pasa por el fluido, i_b : corriente que pasa por la partícula sólida y la interfase que lo rodea, R_s : resistencia del electrolito, C_{dd} : capacitancia conformada por la doble capa difusa, C_ϕ : capacitancia de sobrepotencial, R_ϕ : resistencia al sobrepotencial o de polarización, R_b : resistencia de la interfase. Fuente: Krishna R. Reddy *et al*

Como complemento al circuito microscópico, A. Serna *et al* propusieron el complemento macroscópico, constituido por la capacitancia de la celda, la resistencia del compartimento central y las resistencias de las soluciones anódica y catódica:

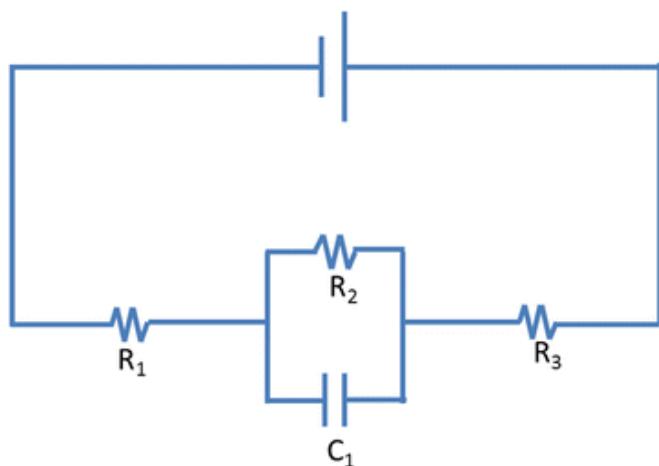


Ilustración 2.19. Modelo macroscópico del circuito de la celda de remediación electrocinética. Donde: R_1 : resistencia del catolito, R_2 : resistencia de la pulpa, R_3 : resistencia del anolito, C_1 : capacitancia de celda. Fuente: Alejandro Serna et al

Se debe tener en cuenta también la contribución de la electrólisis del agua, la cual ocurre en paralelo a la remediación propiamente tal.

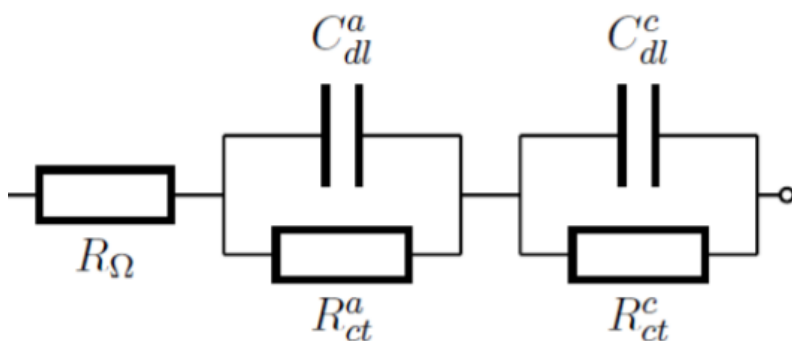


Ilustración 2.20. Modelo de circuito para una celda de electrólisis de agua. Donde R_Ω : resistencia del electrolito, C_{dl}^a : capacitancia de doble capa en el ánodo, C_{dl}^c : capacitancia de doble capa en el cátodo. R_{ct}^a : resistencia a la transferencia de carga en el ánodo, R_{ct}^c : resistencia a la transferencia de carga en el cátodo. Fuente: T Malkow et al

En suma, la impedancia de respuesta de la celda que se propone para la presente investigación, con el fin de conformar la función de transferencia, cuyo significado se estudiará posteriormente en la sección 2.8, se presenta en la figura 2.21

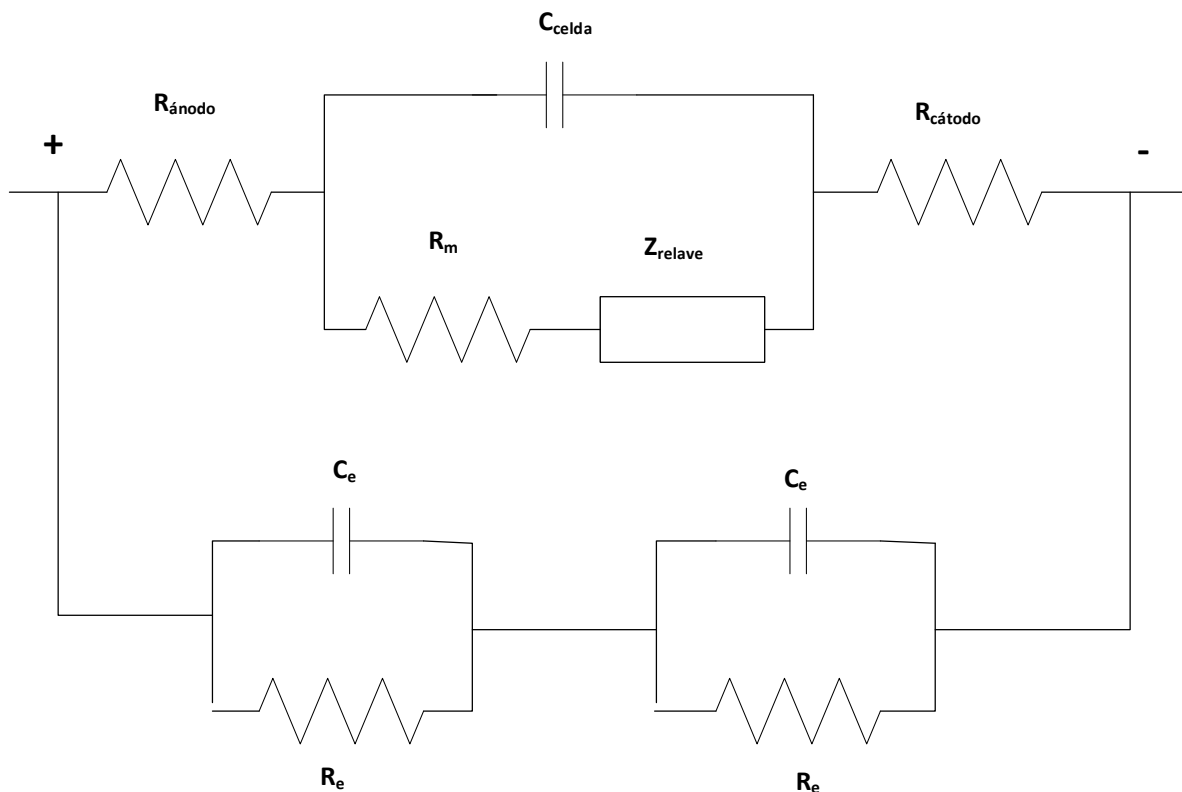


Ilustración 2.21. Modelo de impedancia de salida propuesta para la remediación electrocinética de un relave. Donde Z_{relave} : impedancia del sistema partícula-electrolito, $R_{\text{ánodo}}$: resistencia del anolito, $R_{\text{cátodo}}$: resistencia del catolito, R_m : resistencia de la pulpa de relave, C_{celda} : capacitancia de celda, C_e : capacitancia de doble capa de burbujas de gases alrededor de los electrodos de titanio – se asumen aproximadamente iguales en ánodo y en cátodo -, R_e : resistencia a la transferencia de carga en la óxido-reducción de agua. Fuente: elaboración propia

Un culombímetro también su propio circuito de elementos pasivos, dados por la capacitancia de celda, las capacitancias de doble capa sobre cada placa, la resistencia del electrolito y las resistencias a la transferencia de carga en las interfases.

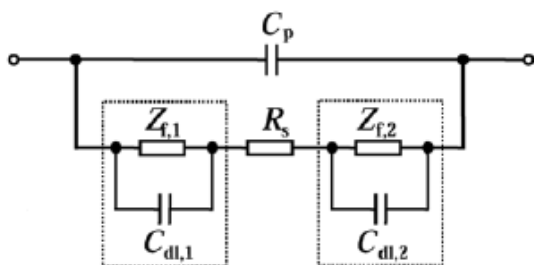


Ilustración 2.22. Modelo de circuito para una celda culombimétrica. Donde C_p : capacitancia de celda, R_s : resistencia del electrolito, $Z_{f,1}$: impedancia de la interfase en el ánodo, $Z_{f,2}$: impedancia de la interfase en el cátodo, $C_{dl,1}$: capacitancia de doble capa sobre el ánodo, $C_{dl,2}$: capacitancia de doble capa sobre el cátodo. Fuente: Michal Mariassy *et al*

El circuito completo plantea una conexión en serie de la resistencia de los instrumentos – incluyendo la interna de la fuente de poder -; la inductancia de los cables, y las impedancias de la celda de electroremediación y del culombímetro

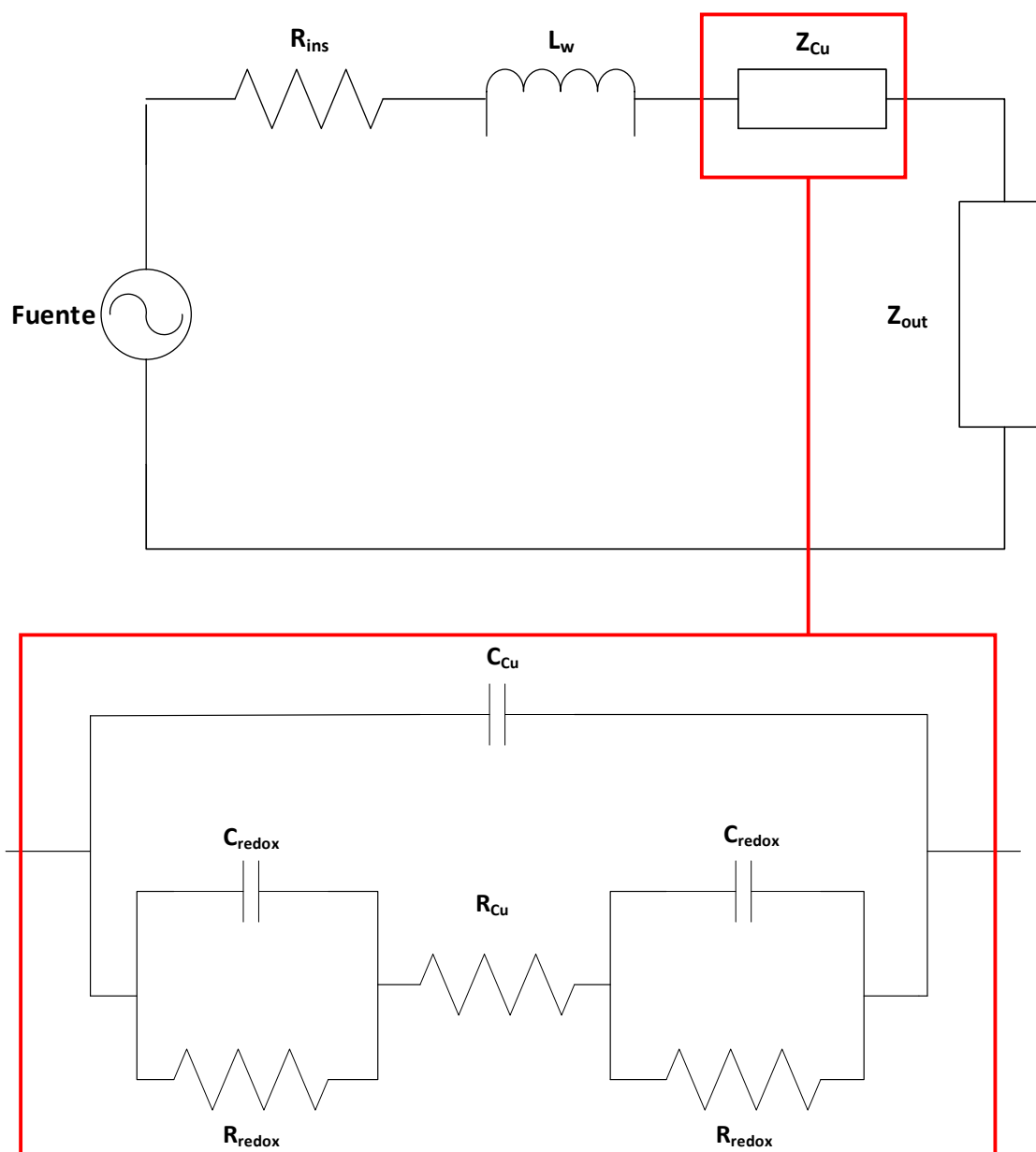


Ilustración 2.23. Modelo del circuito completo de remediación electrocinética. Donde Z_{out} : impedancia de respuesta de la celda, R_{ins} : resistencia equivalente de los instrumentos y conectores sumada a la resistencia interna de la fuente, L_w : inductancia del cableado, Z_{Cu} : impedancia del culombímetro de cobre – que contiene internamente a R_{Cu} como la resistencia del electrolito, C_{Cu} como la capacitancia de celda, R_{redox} a la resistencia a la transferencia de carga sobre la placa y C_{redox} a la capacitancia de doble capa sobre la placa -. Fuente: elaboración propia.

2.7.5.5. Órdenes de magnitud estimados para los elementos en la remediación eletrocinética.

Con el fin de después, en el capítulo de Desarrollo Analítico, obtener la función de transferencia para el circuito de remediación electrocinética, se estiman órdenes de magnitud para las impedancias de cada uno de los elementos pasivos presentes, sean resistencias, capacitancias o inductancias, los cuales se muestran en las tablas siguientes, con los respectivos datos para la deducción. Estas cifras ayudarán a predecir el comportamiento del proceso desde el punto de vista electrónico, haciendo más sencillos los cálculos, ya que por ejemplo, cuando se presente una adición de términos, se aceptará como criterio que si uno es 10^4 veces mayor que el otro, este último se despreciará.

Tabla 2.1. Órdenes de magnitud de los elementos del circuito de celda experimental. Fuente: elaboración propia

Parámetro	Orden de Magnitud (Sistema Internacional)	Datos para la Estimación
n	$\sim 10^9$	• Diámetro medio de partícula $\sim 10^{-4}$ [m] • Masa relave = 750 [g] • Densidad real relave ~ 2 [ton/m³] [28]
$C_{ddl,k}$	$\sim 10^{-10}$ [F]	• Temperatura ~ 300 [K] • Concentración electrolito ~ 1 [M] • Tamaño medio de partícula $\sim 10^{-4}$ [m] • Permisividad agua destilada $\sim 10^{-11}$ [F/m] [41]
$C_{\phi,k}$	$\sim 10^{-8}$ [F]	$C_{\phi,i} \approx 100 \cdot C_{ddl,i}$ [32]
$R_{\phi,k}$	$\sim 10^8$ [Ω]	• Resistividad de polarización típica del suelo ~ 10 [$\Omega \cdot m^2$] [42] • Tamaño medio de partícula $\sim 10^{-4}$ [m]
$R_{b,k}$	$\sim 10^3$ [Ω]	• Conductividad agua destilada $\sim 10^{-5}$ [S/m] [43] • Tamaño medio de partícula $\sim 10^{-4}$ [m]
R_s	~ 1 [Ω]	• Conductividad H₂SO₄ 1 [M] ~ 50 [mS/cm] [44] • Volumen útil compartimento $\sim 10^{-1}$ [m] $\times 10^{-1}$ [m] $\times 7 \cdot 10^{-2}$ [m] • Volumen H₂SO₄ 1 [M] ~ 200 [cm³]
R_m	~ 10 [Ω]	• Conductividad pulpa ~ 1 [S/m] [45] • Volumen útil compartimento $\sim 10^{-1}$ [m] $\times 10^{-1}$ [m] $\times 7 \cdot 10^{-2}$ [m]
$R_{ánodo} + R_{cátodo}$	~ 10 [Ω]	• Conductividad H₂SO₄ 1 [g/L] ~ 6 [mS/cm] [44] • Longitud recorrido $\sim 10^{-2}$ [m] • Área transversal: 10^{-1} [m] $\times 7 \cdot 10^{-2}$ [m]
C_{celda}	$\sim 10^{-15}$ [F]	• Permisividad de un lodo $\sim 10^{-12}$ [F/m] [46] • Largo compartimento $\sim 10^{-1}$ [m] • Área electrodos $\sim 10^{-4}$ [m²]

Tabla 2.2. Órdenes de magnitud de los elementos del circuito de celda experimental, continuación. Fuente: elaboración propia

Parámetro	Orden de Magnitud (Sistema Internacional)	Datos para la Estimación
R_e	$\sim 1 \text{ } [\Omega]$	• Temperatura $\sim 300 \text{ [K]}$ Asumiendo corriente de rama de orden $\sim 10^{-2} \text{ [A]}$
C_e	$\sim 10^{-6} \text{ [F]}$	• Temperatura $\sim 300 \text{ [K]}$ • Concentración electrolito $\sim 10^{-2} \text{ [M]}$ • Permisividad agua destilada $\sim 10^{-11} \text{ [F/m]}$ [41] • Radio electrodo $\sim 10^{-3} \text{ [m]}$ • Longitud electrodo $\sim 5 \cdot 10^{-2} \text{ [m]}$
R_{Cu}	$\sim 1 \text{ } [\Omega]$	• Conductividad Cu_2SO_4 $0,5 \text{ [M]}$ $\sim 30 \text{ [mS/cm]}$ [36] [47] • Área placas $\sim 50 \text{ [cm}^2\text{]}$ • Distancia entre placas $\sim 1 \text{ [cm]}$
C_{Cu}	$\sim 10^{-12} \text{ [F]}$	• Permisividad solución CuSO_4 $0,5 \text{ [M]}$ $\sim 7 \cdot 10^{-12} \text{ [F/m]}$ [47] • Área placas $\sim 5 \cdot 10^{-3} \text{ [m}^2\text{]}$ • Distancia placas $\sim 10^{-2} \text{ [m]}$
R_{redox}	$\sim 10 \text{ } [\Omega]$	• Temperatura $\sim 300 \text{ [K]}$ Asumiendo corriente de rama de orden $\sim 3 \cdot 10^{-2} \text{ [A]}$
C_{redox}	$\sim 5 \cdot 10^{-5} \text{ [F]}$	• Temperatura $\sim 300 \text{ [K]}$ • Concentración electrolito $\sim 0,5 \text{ [M]}$ • Permisividad agua destilada $\sim 10^{-11} \text{ [F/m]}$ [41] • Área placas $\sim 5 \cdot 10^{-3} \text{ [m}^2\text{]}$
L_w	$\sim 10^{-6} \text{ [H]}$	• Longitud cableado $\sim 1 \text{ [m]}$ • Diámetro cableado $\sim 10^{-3} \text{ [m]}$ • Permeabilidad magnética relativa ~ 1
R_{ins}	$\sim 10 \text{ } [\Omega]$	

Tabla 2.3. Órdenes de magnitud de los elementos de circuito en experimentos de trabajos anteriores. Fuente: Elaboración propia

Parámetro	Orden de Magnitud (Sistema Internacional)	Datos para la Estimación
n	$\sim 10^9$	• Diámetro medio de partícula $\sim 10^{-4}$[m] • Masa relave = 1500[g] • Densidad real relave ≈ 2 [ton/m³] [28]
R _s	~ 10 [Ω]	• Conductividad H₂SO₄ 1 [M] ~ 50 [mS/cm] • Volumen útil compartimento ~ 7[cm]$\times 10$[cm]$\times 20$[cm] • Fracción porosa $\sim 0,3$
R _m	~ 10 [Ω]	• Conductividad pulpa ~ 1 [S/m] [45] • Volumen útil compartimento $\sim 10^{-1}$[m]$\times 2 \cdot 10^{-1}$[m]$\times 7 \cdot 10^{-2}$[m]
C _{celda}	$\sim 10^{-16}$ [F]	• Permisividad de un lodo $\sim 10^{-12}$[F/m] [46] • Largo compartimento $\sim 2 \cdot 10^{-1}$ [m] • Área electrodos $\sim 10^{-4}$[m²]

Tabla 2.4. Órdenes de magnitud de los elementos de un circuito a escala industrial de electroremediación. Fuente: Elaboración propia

Parámetro	Orden de Magnitud (Sistema Internacional)	Datos para la Estimación
n	$\sim 10^{12}$	• Diámetro medio de partícula $\sim 10^{-4}$ [m] • Volumen típico celda ~ 2 [m] $\times 4$ [m] $\times 1$ [m] [14] [48] • Densidad aparente relave ≈ 1 [ton/m³] [28] • Densidad real relave ≈ 2 [ton/m³] [28]
R _s	$\sim 10^{-1}$ [Ω]	• Conductividad H₂SO₄ 1 [M] ~ 50 [mS/cm] • Volumen útil compartimento ~ 2 [m] $\times 4$ [m] $\times 1$ [m] [14] [48] • Fracción porosa $\sim 0,3$
R _m	~ 1 [Ω]	• Conductividad pulpa ~ 1 [S/m] [45] • Volumen útil compartimento ~ 2 [m] $\times 4$ [m] $\times 1$ [m] [14] [48]
R _{ánodo} + R _{cátodo}	~ 100 [Ω]	• Volumen electrolito $\sim 10^2$ [cm³] • Conductividad H₂SO₄ 1 [g/L] ~ 6 [mS/cm] [44] • Longitud recorrido $\sim 10^{-2}$ [m] • Área transversal: $5 \cdot 10^{-2}$ [m] $\times 1$ [m] Resistividad limitante del anolito, el catolito es más conductivo dada la mayor presencia de iones
C _{celda}	$\sim 10^{-14}$ [F]	• Permisividad de un lodo $\sim 10^{-12}$ [F/m] • Largo compartimento ~ 4 [m] • Área electrodos $\sim 10^{-1}$ [m²] [48]
R _e	$\sim 10^{-2}$ [Ω]	Asumiendo corriente de rama de orden ~ 1 [A] [14]
C _e	$\sim 10^{-4}$ [F]	• Temperatura ~ 300 [K] • Concentración electrolito $\sim 10^{-2}$ [M] • Permisividad agua destilada $\sim 10^{-11}$ [F/m] [41] • Radio electrodo $\sim 2 \cdot 10^{-2}$ [m] • Longitud electrodo ~ 1 [m]
L _w	$\sim 2 \cdot 10^{-5}$ [H]	• Longitud cableado ~ 10 [m] [14] • Diámetro cableado $\sim 10^{-3}$ [m] • Permeabilidad magnética relativa ~ 1

2.8. Comportamiento Electrónico de los Circuitos

2.8.1. Dominios [49]

Se pueden expresar las señales de corriente/voltaje y las características de los elementos de circuito en función de tres tipos de dominio, que se analizan en la tabla 2.5:

- Dominio del tiempo (t): es la variable donde las señales pueden ser funciones constantes o dependientes de ésta, y los elementos de circuito se caracterizan por su resistencia, inductancia o capacitancia según la relación lineal que haya entre la corriente y el voltaje o sus primeras derivadas expresados en este dominio.
- Dominio de la frecuencia angular (ω): aquí las señales se expresan como fasores, esto es, como números en el plano complejo, sobre todo cuando se cuenta con funciones sinusoidales. La magnitud del fasor corresponde a la amplitud de la señal, mientras que el ángulo es el desfase – en grados -. La resistencia, la inductancia y la capacitancia se convierten reactancias, es decir, valores complejos que corresponden a la razón entre los fasores de voltaje y de corriente, de tal modo que el total de estos valores constituye la impedancia, siendo la reactancia resistiva la parte real, y las reactancias inductivas y capacitivas la parte imaginaria de la cifra
- Dominio de la frecuencia de Laplace (s): es la variable de frecuencia compleja que resulta de la transformada de Laplace de la correspondiente función de tiempo.

$$F(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} \cdot f(t) dt$$

Transformada de Laplace

Tabla 2.5. Funciones y elementos en los tres dominios. Fuente: elaboración propia

Dominio	t	ω	s
Señales	Continua: $v(t) = V_{DC}$ Alterna: $v(t) = V_{AC} \cdot \cos(\omega t + \phi)$	Alterna: $V_{AC} \angle \phi^\circ =$ $V_{AC} \cdot (\cos \phi + j \cdot \sin \phi)$	Continua: $V(s) = \frac{V_{DC}}{s}$ Alterna: $V(s) = \frac{V_{AC} \cdot s}{s^2 + \omega^2}$ (cuando $\phi=0$)
Elementos pasivos	Resistencia: R [Ω] Inductancia: L [H] Capacitancia: C [F]	$X_R = R$ $X_L = \omega \cdot L$ $X_C = \frac{-1}{\omega \cdot C}$ $Z = X_R + j(X_L + X_C)$	Resistencia: R Inductancia: s·L Capacitancia: $\frac{1}{s \cdot C}$
Equivalencia	$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f = (2 \cdot \pi) / T$		$s = j \cdot \omega$

2.8.2. La Función de Transferencia [49]

Como función de transferencia se conoce a todo cociente en un sistema físico que correlaciona una señal de respuesta con una de excitación, se disponen en el numerador y en el denominador, respectivamente, y se expresan en el dominio de Laplace. En el caso de los circuitos eléctricos, se puede trabajar con señales de voltaje y/o de corriente, según corresponda al caso.

$$H(s) = \frac{V_{out}(s)}{V_{in}(s)} = \frac{Z_{out}(s)}{Z_{in}(s)} \quad \text{Función de Transferencia}$$

Los valores subindicados con «in» corresponden al total del circuito, que equivale a lo entregado la fuente de poder, mientras que las variables con la denominación «out» corresponden a lo que ocurre en la celda de remediación en sí.

2.8.3. Los Filtros de Frecuencias [49]

Dependiendo de los cocientes que se obtengan para la función de transferencia, la gráfica de su módulo puede tomar distintas formas, son los denominados «filtros de frecuencia selectivos». Así, en las frecuencias donde $\|H\|=1$, la señal de entrada pasa completamente intacta por la salida, y donde $\|H\|=0$, se dice que la señal es enteramente «filtrada» por el sistema, no permitiendo su egreso; si $0 < \|H\| < 1$, el voltaje – o corriente – es parcialmente filtrado. Se distinguen cuatro tipos de filtros.

- Paso Bajo: Se deja pasar preferentemente a las señales correspondientes a frecuencias son menores que el corte ω_c , siendo las demás atenuadas.
- Paso Alto: Se deja pasar preferentemente a las señales correspondientes a frecuencias son mayores que el corte ω_c , siendo las demás atenuadas.
- Paso Banda: Se deja pasar preferentemente a las señales correspondientes a frecuencias son mayores que el corte ω_{c1} y menores a ω_{c2} – donde $\omega_{c1} < \omega_{c2}$ –, siendo las demás atenuadas.
- Suprime Banda: Se deja pasar preferentemente a las señales correspondientes a frecuencias son menores que el corte ω_{c1} y mayores a ω_{c2} – donde $\omega_{c1} < \omega_{c2}$ –, siendo las demás atenuadas.

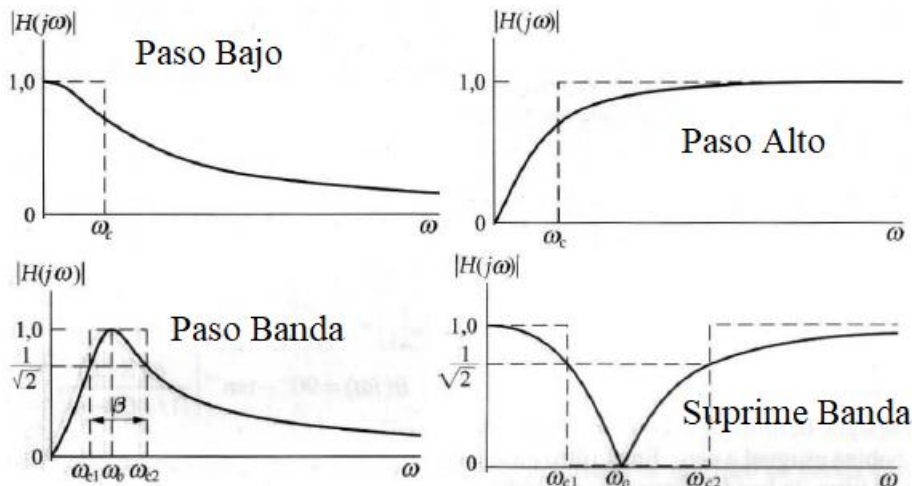


Ilustración 2.24. Tipos de filtros de frecuencias. Fuente: James W Nilsson et al

Debe tenerse en cuenta que, cuando se combina un voltaje directo con uno alterno, ya que las frecuencias son las mandantes de la formación de filtro, la señal que se ve preferentemente atenuada es la de tensión continua. Por eso, a mayor filtrado del voltaje directo, la señal alterna se va centrando simétricamente en torno al eje del tiempo cada vez más, por lo que los términos de reacción neta se van anulando.

Capítulo 3 . OBJETIVOS Y ALCANCES

3.1 Objetivo General

Corroborar el comportamiento electrónico como filtro de frecuencias en una celda de remediación electrocinética de un relave de proceso metalúrgico del cobre, mediante experiencias de 24 a 48 [h], con dos diferentes combinaciones de señales de entrada alterna más continua – voltajes eficaces de 10,7 [V] y 20,3 [V] -, cada una con un barrido de frecuencias de órdenes de magnitud que comprenden entre los 10 [Hz] a los 10 [kHz] aproximadamente.

3.2 Objetivos Específicos

- Obtener la curva y función de transferencia para cada combinación de señales, con las respectivas frecuencias de corte e identificando el tipo de filtro
- Analizar la coincidencia del circuito modelado para la celda en el capítulo «Teoría» con las funciones de transferencia obtenidas a partir de los resultados experimentales
- Analizar los perfiles de corriente RMS versus tiempo, identificando estados transientes, estacionarios o de polarización
- Cotejar la cantidad de corriente que se consume en la electrólisis del agua, para encontrar la eficiencia de la remoción de contaminantes propiamente tal
- Analizar los consumos de energía específicos versus la frecuencia aplicada, para encontrar en qué puntos se maximiza la eficiencia

3.3 Alcances

Se trabaja sobre muestras auténticas obtenidas de un tranque existente en el país, de modo de cotejar con los resultados anteriores de experimentos similares realizados con muestra sintética producida en laboratorio, y de este modo también acercarse más a la realidad. Además, esta tesis representa la continuación de los campos eléctricos ya reproducidos en trabajos anteriores, lográndose esto con la reducción de la longitud del compartimento del relave a la mitad, con lo que se podrá apreciar lo que ocurre cuando estos campos comprenden magnitudes eficaces entre 1 y 2 [V/cm] aproximadamente, valores que suelen usarse a escala industrial.

Se calcularán las ganancias de la función de transferencia a partir de las mediciones de carga neta y de carga total.

Capítulo 4 . DESARROLLO ANALÍTICO

4.1. Modelamiento de la Función de Transferencia Teórica

Según el circuito propuesto en las figuras 2.21 y 2.23, se calcula la impedancia del circuito en el dominio «s» por partes.

- Primero se obtiene la impedancia para una sola partícula sólida «k», $Z_{b,k}$, la cual resulta en:

$$Z_{b,k} = \frac{C_{\phi,k} \cdot R_{\phi,k} \cdot C_{ddl,k} \cdot R_{b,k} \cdot s^2 + \left((C_{ddl,k} + C_{\phi,k}) \cdot R_{b,k} + C_{\phi,k} \cdot R_{\phi,k} \right) s + 1}{C_{ddl,k} \cdot C_{\phi,k} \cdot R_{\phi,k} \cdot s^2 + (C_{ddl,k} + C_{\phi,k}) \cdot s}$$

- La sumatoria del inverso de impedancias en paralelo de todas las partículas sólidas se puede representar así:

$$\frac{1}{Z_b} = \sum_{k=1}^n \frac{C_{ddl,k} \cdot C_{\phi,k} \cdot R_{\phi,k} \cdot s^2 + (C_{ddl,k} + C_{\phi,k}) \cdot s}{C_{\phi,k} \cdot R_{\phi,k} \cdot C_{ddl,k} \cdot R_{b,k} \cdot s^2 + \left((C_{ddl,k} + C_{\phi,k}) \cdot R_{b,k} + C_{\phi,k} \cdot R_{\phi,k} \right) s + 1}$$

- Cuando se multiplica una capacitancia con una resistencia análogas, el área y la longitud involucradas se cancelan entre sí, quedando solamente la dependencia en la naturaleza del fluido inter-poros y del potencial aplicado, y no de la geometría, por lo cual $C_{\phi,k} \cdot R_{\phi,k}$, y $C_{ddl,k} \cdot R_{b,k}$ son aproximadamente constantes para todas las partículas sólidas. Lo anterior, sumado al hecho de que $(C_{ddl,k} + C_{\phi,k}) \cdot R_{b,k}$ es despreciable al lado de $C_{\phi,k} \cdot R_{\phi,k}$ - véase tabla de órdenes de magnitud 2.1 -, lleva a la convergencia de la sumatoria planteada.
- Entonces, introduciendo las siguientes constantes:

$$K_{\phi} = C_{\phi,k} \cdot R_{\phi,k}$$

$$K_b = C_{ddl,k} \cdot R_{b,k}$$

$$K_1 = \sum_{k=1}^n C_{ddl,k}$$

$$K_2 = \sum_{k=1}^n C_{\phi,k}$$

- Las constantes se reemplazan en la sumatoria principal, resultando:

$$\frac{1}{Z_b} = \frac{K_\phi \cdot K_1 \cdot s^2 + (K_1 + K_2) \cdot s}{K_\phi \cdot K_b \cdot s^2 + K_\phi \cdot s + 1}$$

- Sumando en paralelo la resistencia del electrolito se obtiene el circuito para el sistema partículas-fluido

$$\frac{1}{Z_{relave}} = \frac{1}{Z_b} + \frac{1}{R_s}$$

$$Z_{relave} = \frac{R_s \cdot K_\phi \cdot K_b \cdot s^2 + R_s \cdot K_\phi \cdot s + R_s}{R_s \cdot K_\phi \cdot K_1 \cdot s^2 + (R_s \cdot (K_1 + K_2) + K_\phi) \cdot s + 1}$$

- Añadiendo en serie la resistencia de la pulpa:

$$Z_{relave+m} = R_m + Z_{relave}$$

Por simplificación se llega a:

$$Z_{relave+m} \approx R_m$$

Lo que quiere decir que los elementos «micro» casi no tendrían influencia alguna en el comportamiento electrónico de la celda

- Y ahora la capacitancia formada por la celda en paralelo:

$$\frac{1}{Z_{celda}} = \frac{1}{Z_{relave+m}} + C_{celda} \cdot s$$

$$Z_{celda} \approx \frac{R_m}{R_m \cdot C_{celda} \cdot s + 1}$$

- Lo anterior se conecta en serie a las resistencias de las cámaras anódica y catódica:

$$Z_{rem} = Z_{celda} + R_{ánodo} + R_{cátodo}$$

- Introduciendo la sustitución $R_\Omega = R_{ánodo} + R_{cátodo}$:

$$Z_{rem} \approx \frac{R_\Omega \cdot R_m \cdot C_{celda} \cdot s + R_\Omega + R_m}{R_m \cdot C_{celda} \cdot s + 1}$$

- Finalmente, para obtener la impedancia de salida, se adiciona el ramal de electrólisis del agua representado por la resistencia a la transferencia de carga en la reacción en paralelo con la capacitancia de doble capa, la cual va en paralelo a lo anterior:

$$\frac{1}{Z_{out}} = \frac{1}{Z_{rem}} + \frac{R_e \cdot C_e \cdot s + 1}{2 \cdot R_e}$$

$$Z_{out} \approx \frac{2 \cdot R_e}{R_e \cdot C_e \cdot s + 1}$$

Lo cual significa que en el circuito de respuesta influye prácticamente por sí sólo el fenómeno de electrólisis del agua, en desmedro de la remediación del sólido en sí

- Antes de proceder a la impedancia de excitación, se expresa el circuito formado por el culombímetro:

$$Z_{Cu} = \frac{R_{redox} \cdot R_{Cu} \cdot C_{redox} \cdot s + R_{Cu} + 4 \cdot R_{redox}}{R_{redox} \cdot R_{Cu} \cdot C_{redox} \cdot C_{Cu} \cdot s^2 + R_{redox} \cdot C_{redox} \cdot s + 1}$$

- De este modo la impedancia de entrada será la de salida conectada a los instrumentos de medición – y la resistencia interna de la fuente de poder - en serie:

$$Z_{in} = Z_{out} + Z_{Cu} + R_{ins} + L_w \cdot s$$

$$Z_{in} =$$

$$\frac{R_{redox} \cdot R_{Cu} \cdot R_e \cdot C_{redox} \cdot C_{Cu} \cdot C_e \cdot L_w \cdot s^4 + R_{redox} \cdot R_e \cdot C_{redox} \cdot C_e \cdot L_w \cdot s^3 + ((R_{ins} + R_{Cu}) \cdot R_{redox} \cdot R_e \cdot C_{redox} \cdot C_e + (R_{redox} \cdot C_{redox} + R_e \cdot C_e) \cdot L_w) \cdot s^2 + ((R_{ins} + R_{Cu} + 2 \cdot R_e) \cdot R_{redox} \cdot C_{redox} + (R_{ins} + R_{Cu} + 4 \cdot R_{redox}) \cdot R_e \cdot C_e + L_w) \cdot s + R_{ins} + R_{Cu} + 4 \cdot R_{redox} + 2 \cdot R_e}{R_{redox} \cdot R_{Cu} \cdot R_e \cdot C_{redox} \cdot C_{Cu} \cdot C_e \cdot s^3 + R_{redox} \cdot R_e \cdot C_{redox} \cdot C_e \cdot s^2 + (R_{redox} \cdot C_{redox} + R_e \cdot C_e) \cdot s + 1}$$

- Entonces, se obtiene una función de transferencia de orden 2 sobre 4:

$$H(s) \approx \frac{2 \cdot R_{redox} \cdot R_{Cu} \cdot R_e \cdot C_{redox} \cdot C_{Cu} \cdot s^2 + 2 \cdot R_{redox} \cdot R_e \cdot C_{redox} \cdot s + 2 \cdot R_e}{R_{redox} \cdot R_{Cu} \cdot R_e \cdot C_{redox} \cdot C_{Cu} \cdot C_e \cdot L_w \cdot s^4 + R_{redox} \cdot R_e \cdot C_{redox} \cdot C_e \cdot L_w \cdot s^3 + ((R_{ins} + R_{Cu}) \cdot R_{redox} \cdot R_e \cdot C_{redox} \cdot C_e + (R_{redox} \cdot C_{redox} + R_e \cdot C_e) \cdot L_w) \cdot s^2 + ((R_{ins} + R_{Cu} + 2 \cdot R_e) \cdot R_{redox} \cdot C_{redox} + (R_{ins} + R_{Cu} + 4 \cdot R_{redox}) \cdot R_e \cdot C_e + L_w) \cdot s + R_{ins} + R_{Cu} + 4 \cdot R_{redox} + 2 \cdot R_e}$$

- Las funciones de transferencia más comunes suelen tener como máximo orden dos sobre dos. Se pueden reducir los polinomios de estas razones bajo dos circunstancias:
 - Si la distancia horizontal de uno de los polos – raíces del denominador – hacia el origen es al menos 5 veces superior en orden de magnitud o escala logarítmica base 10 que la distancia real hacia el origen de otro polo, así el primero se puede eliminar.
 - Si un polo y un cero – raíz del numerador – son de valor similar, ambos se pueden cancelar entre sí.

Sean entonces los ceros s_{z1} y s_{z2} :

$$s_{z1} \approx -\frac{1}{R_{redox} \cdot C_{redox}}$$

$$s_{z2} \approx -\frac{1}{R_{Cu} \cdot C_{Cu}}$$

Y los polos aproximados s_{p1} , s_{p2} , s_{p3} y s_{p4} :

$$s_{p1} \approx -\frac{1}{R_{redox} \cdot C_{redox}}$$

$$s_{p2} \approx -\frac{1}{R_{Cu} \cdot C_{Cu}}$$

$$s_{p3} \approx -\frac{1}{R_e \cdot C_e}$$

$$s_{p4} \approx -\frac{R_{ins}}{L_w}$$

- Se cancelan s_{z1} con s_{p1} y s_{z2} con s_{p2} , quedando una función de transferencia de orden cero sobre 2:

$$H(s) \approx \frac{\frac{2}{C_e \cdot L_w}}{s^2 + \frac{R_{ins} \cdot R_e \cdot C_e + L_w}{R_e \cdot C_e \cdot L_w} \cdot s + \frac{R_{ins}}{R_e \cdot C_e \cdot L_w}}$$

Ésta corresponde a la figura de un filtro de paso bajo, pudiéndose comparar con la fórmula genérica:

$$H(s) = \frac{\alpha_0 \cdot \omega_0^2}{s^2 + \frac{\omega_0}{Q_0} \cdot s + \omega_0^2}$$

En la cual ω_0 es la frecuencia de corte entre la banda pasante y la rechazada; α_0 es un factor positivo inferior a la unidad que hace que el filtro de frecuencias sea parcial, y Q_0 , «factor de calidad» describe la figura de la banda pasante - anchura y posibles crestas o *peaks*-. Entonces se tiene que:

$$\alpha_0 = \frac{2 \cdot R_e}{R_{ins}}$$

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{R_{ins}}{R_e \cdot C_e \cdot L_w}}$$

$$Q_0 = \frac{\sqrt{R_{ins} \cdot R_e \cdot C_e \cdot L_w}}{R_{ins} \cdot R_e \cdot C_e + L_w}$$

Los órdenes de magnitud que se pueden pronosticar son:

- $\alpha_0 \sim 2 \cdot 10^{-1}$
- $\omega_0 \sim 3 \cdot 10^6$ [rad/s]
- $Q_0 \sim 0,3$
- Se introduce la sustitución $s=j \cdot \omega$ para llegar al módulo de la función

$$H(j \cdot \omega) \approx \frac{\frac{2}{C_e \cdot L_w}}{-(\omega^2 - \frac{R_{ins}}{R_e \cdot C_e \cdot L_w}) + j \cdot \frac{R_{ins} \cdot R_e \cdot C_e + L_w}{R_e \cdot C_e \cdot L_w} \cdot \omega}$$

Amplificando por el conjugado del denominador de modo de cancelar el término imaginario de éste:

$$H(j \cdot \omega) \approx \frac{-\left(\omega^2 - \frac{R_{ins}}{R_e \cdot C_e \cdot L_w}\right) \cdot \frac{2}{C_e \cdot L_w} - j \cdot \left(\frac{R_{ins} \cdot R_e \cdot C_e + L_w}{R_e \cdot C_e \cdot L_w}\right) \cdot \frac{2}{C_e \cdot L_w} \cdot \omega}{\omega^4 + \left(\left(\frac{R_{ins}}{L_w}\right)^2 + \left(\frac{1}{R_e \cdot C_e}\right)^2\right) \cdot \omega^2 + \left(\frac{R_{ins}}{R_e \cdot C_e \cdot L_w}\right)^2}$$

Ahora se calculan los cuadrados de la parte real y la imaginaria del numerador:

$$Re_{Num}^2\{H(\omega)\} = \left(\frac{2}{C_e \cdot L_w}\right)^2 \cdot \omega^4 - \frac{8 \cdot R_{ins}}{R_e \cdot C_e^3 \cdot L_w^3} \cdot \omega^2 + \left(\frac{2 \cdot R_{ins}}{R_e \cdot C_e^2 \cdot L_w^2}\right)^2$$

$$Im_{Num}^2\{H(\omega)\} = \frac{4 \cdot R_{ins}^2 \cdot R_e^2 \cdot C_e^2 + 8 \cdot R_{ins} \cdot R_e \cdot C_e \cdot L_w + 4 \cdot L_w^2}{R_e^2 \cdot C_e^4 \cdot L_w^4} \cdot \omega^2$$

Extrayendo la raíz cuadrada de la suma de los términos anteriores

$$\sqrt{Re_{Num}^2 + Im_{Num}^2} = \frac{2}{C_e \cdot L_w} \cdot \sqrt{\omega^4 + \left(\left(\frac{R_{ins}}{L_w}\right)^2 + \left(\frac{1}{R_e \cdot C_e}\right)^2\right) \cdot \omega^2 + \left(\frac{R_{ins}}{R_e \cdot C_e \cdot L_w}\right)^2}$$

Por lo tanto, la función módulo resulta como sigue:

$$||H(\omega)|| = \frac{\frac{2}{C_e \cdot L_w}}{\sqrt{\omega^4 + \left(\left(\frac{R_{ins}}{L_w}\right)^2 + \left(\frac{1}{R_e \cdot C_e}\right)^2\right) \cdot \omega^2 + \left(\frac{R_{ins}}{R_e \cdot C_e \cdot L_w}\right)^2}}$$

Lo cual equivale aproximadamente a:

$$||H(\omega)|| \approx \frac{\alpha_0 \cdot \omega_0^2}{\sqrt{\omega^4 + \frac{\omega_0^2}{Q_0^2} \cdot \omega^2 + \omega_0^4}}$$

4.2. Modelamiento de la Función de Transferencia sin Medidores Capacitivos

Tanto en algunos trabajos anteriores como en las aplicaciones a escala industrial, no se suele contar con un culombímetro electroquímico como instrumento de medición, por lo que en el

circuito de entrada sólo se incluirán las resistencias asociadas a la fuente de poder y a otros tipos de instrumentos, y la inductancia del cableado, no habiendo capacitancias influyentes.

- Sea la impedancia de respuesta:

$$Z_{out} \approx \frac{2 \cdot R_e}{R_e \cdot C_e \cdot s + 1}$$

- La impedancia de entrada incluye a la resistencia e inductancia instrumentales-

$$Z_{in} = Z_{out} + L_w \cdot s + R_{ins}$$

$$Z_{in} = \frac{R_e \cdot C_e \cdot L_w \cdot s^2 + (R_{ins} \cdot R_e \cdot C_e + L_w) \cdot s + R_{ins} + 2 \cdot R_e}{R_e \cdot C_e \cdot s + 1}$$

- Finalmente la función de transferencia queda como a continuación

$$H(s) \approx \frac{\frac{2}{C_e \cdot L_w}}{s^2 + \frac{R_{ins} \cdot R_e \cdot C_e + L_w}{R_e \cdot C_e \cdot L_w} \cdot s + \frac{R_{ins} + 2 \cdot R_e}{R_e \cdot C_e \cdot L_w}}$$

Cotejando con la fórmula genérica, se tiene un filtro de paso bajo parcial de segundo orden con

$$\alpha_0 = \frac{2 \cdot R_e}{R_{ins} + 2 \cdot R_e}$$

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{R_{ins} + 2 \cdot R_e}{R_e \cdot C_e \cdot L_w}}$$

$$Q_o = \frac{\sqrt{(R_{ins} + 2 \cdot R_e) \cdot R_e \cdot C_e \cdot L_w}}{R_{ins} \cdot R_e \cdot C_e + L_w}$$

Obsérvese que para uso industrial debe conseguirse una fuente de poder con una resistencia interna muy baja, deseablemente $\leq 1 \text{ } [\Omega]$, de modo de maximizar las ganancias, ya que la resistencia a la transferencia de carga en la electrólisis también es pequeña.

Capítulo 5 . HIPÓTESIS

De acuerdo a los resultados obtenidos por Adrián Rojo *et al* [50], y a lo hasta aquí teorizado se espera:

- En concordancia con el circuito modelado en el capítulo «Teoría», las funciones de transferencia obtenidas a partir de datos experimentales se adecuen en gran medida a este supuesto.
- Se observe un filtro de frecuencias de paso bajo, siendo importante la atenuación que se obtiene utilizando valores mayores a la frecuencia de corte.
- Que parte importante de cada filtro sea observable en su forma de curvas en un rango de frecuencias entre 0 y 10 [kHz], no siendo necesario experimentar con frecuencias mayores, dado también que la disponibilidad en la calibración de las fuentes y los equipos de medición se encuentra bajo dicho rango
- Maximización de los valores de ganancias y de eficiencias en remediación cuando la frecuencia se mantenga inferior a 1 [kHz]
- Una pronta polarización del sistema cuando se aplica una señal DC pura, llegando el perfil de corriente a valores cercanos o tendientes a cero. Dicha condición se rompería al sumar una señal AC
- El cambio de los valores de las componentes del RLC, considerando que en trabajos anteriores se utilizó relave sintético a partir de arena, concentrado de cobre y sulfato de cobre, y que ahora se utiliza uno auténtico que posee otros contenidos metálicos, granulometrías, etc, y que las dimensiones de la celda también son distintas. Esto podría provocar diferencias en las curvas de transferencia obtenidas, por ejemplo el traslado de las frecuencias de corte y de la magnitud de las ganancias

Capítulo 6 . MATERIALES Y MÉTODOS

=====

6.1 Diseño de Experimentos

Se empieza con las pruebas de caracterización del relave con el que se cuenta, de modo de conocer sus variables prefijadas, las cuales no se pueden modificar, y poder relacionarlas con el comportamiento como filtro de frecuencias que se obtendrá posteriormente. Consisten en procedimientos de laboratorio estándar que darán lugar a una respectiva distribución estadística de las mediciones, por lo que se recomienda su realización en triplicado o cuadruplicado, aproximadamente. Los parámetros a los que se ha referido el párrafo son

- Composición química, en términos de concentración de cobre soluble, cobre total y pH del sobrenadante del sólido
- Características geológicas – tipo de suelo – en términos de distribución de tamaño de partículas

Luego se fijan condiciones óptimas de operación para mantenerlas constantes también, las que han sido encontradas en trabajos anteriores. Estas son fundamentalmente a las siguientes:

- Humedad ~ 20%
- Perfil de pH pulpa ≤ 4
- pH del catolito en rango ácido, idealmente entre 2 y 3,5

En lo que se refiere a la determinación del comportamiento eléctrico en sí, se tiene que la función de transferencia es bidimensional, cuya variable independiente es la frecuencia de la señal aplicada, y la variable dependiente es la ganancia - magnitud de la señal DC de salida/magnitud de la señal DC de entrada -. Según lo que dicta la teoría [49], se trata de funciones racionales en que comúnmente el orden máximo alcanzado es de 2 sobre 2, de modo que la forma generalizada podría ser la que se muestra a continuación

$$f(x) = \frac{a \cdot x^2 + b \cdot x + c}{x^2 + d \cdot x + e} \quad \text{Forma genérica del módulo de la función de transferencia}$$

Se puede observar que dicha función tiene 5 constantes, las cuales se traspasarán a la función módulo, por lo que para poder efectuar la regresión correspondiente, se necesitan testear como mínimo 5 frecuencias distintas, pero ya que pueden haber puntos que escapen de forma notoria de la gráfica, debido a posibles heterogeneidades en las condiciones experimentales que escapen del control, se opta por el doble de pruebas, es decir 10 para cada uno de los dos voltajes eficaces con los que se trabaja. Debido a los resultados anteriores, y a la disponibilidad de la calibración tanto de las fuentes de poder como de los equipos de medición, se espera que se aprecie bien parte de la forma del filtro dentro del rango de 0 a 10 [kHz].

La duración de los experimentos a 1,07 [V/cm] se fija en 48 [h], tiempo que según investigaciones previas es suficiente para que se alcance el estado estacionario y así tener una buena referencia de la ganancia promedio, cuando se trabaja para campos cuya magnitud ronda 1 [V/cm]. Una buena suposición es que utilizando el doble de campo eléctrico los fenómenos ocurren de forma dos veces más rápida, ya que la corriente también sería el doble, por lo que cuando se opera con 2,03 [V/cm] se hace durante 24 [h], lo que sigue siendo una cantidad de tiempo dentro del rango recomendado para considerar un estado estacionario.

Por último, se realizan las respectivas pruebas del modo tradicional, que es utilizando una señal continua pura que arroje los mismos campos eléctricos eficaces, esto con el fin de cotejar y referenciar consumos energéticos, eficiencias y perfiles de corriente.

De este modo, son llevadas a cabo 22 remediaciones electrocinéticas, que se resumen en la tabla 6.1. Los valores de las frecuencias se van escogiendo en la medida de la obtención de resultados parciales.

Tabla 6.1. Plan experimental para el trabajo de investigación. Fuente: elaboración propia

Campo Eléctrico [V/cm]	Tiempo Experimental [h]	Voltaje Continuo [V]	Voltaje Alterno (máx) [V]	Frecuencia [Hz]
1,07	48	10,7	0	-
		8	10	50
				523
				1000
				1510
				2000
				2500
				3990
				6010
				7030
				9710
2,03	24	20,3	0	-
		10	25	25,1
				50,4
				151
				504
				754
				1010
				2030
				4040
				5070
				7050

6.2 Materia Prima

La materia sobre la cual se experimenta es un relave auténtico obtenido de la línea de descarte de la flotación de minerales de la planta de procesamiento San José, la cual forma parte de la Sociedad Punta del Cobre – PUCOBRE -, y ubicada a unos 850 [km] al norte de Santiago de Chile. El muestreo del relave se realiza en la línea de proceso antes de su disposición final

en el embalse correspondiente. Luego, este desecho es secado y molido en la planta de procesamiento. En el Laboratorio de Operaciones Unitarias - en adelante LOU - del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental - en adelante DIQA - en UTFSM Casa Central, se procede a homogeneizar el relave en un mezclador tipo betonera y posteriormente a seleccionar el diámetro de partícula inferior a 212 μm mediante tamizado. El grueso sobrante superior a los 212 μm se puede conminuir en el mismo mezclador que al agregarle esferas de acero hace las veces de molino de bolas. A esto se le suma el secado del relave previo y/o posterior a los tratamientos, en una estufa de 105 $^{\circ}\text{C}$], según sea requerido

6.3 Reactivos

6.3.1 Ácido Sulfúrico concentrado al 95 – 97% en peso

Se utiliza para preparar la solución electrolítica para los distintos compartimentos de la celda. También se utiliza para preparar disoluciones con diversos fines experimentales

6.3.2 Ácido Sulfúrico solución 1 [M]

Preparado a partir del concentrado, se utiliza para humedecer el relave al 20% y a $\text{pH} < 4$ con el fin ser dispuesto en la celda de electrorremediación. También se utiliza para acidificar el cátodo y mantenerlo a $\text{pH} 2-7$, a medida que éste aumenta durante la reacción electroquímica

6.3.3 Ácido Sulfúrico solución 5% V/V

Preparado a partir del concentrado, se utiliza para el procedimiento de medición de cobre soluble del relave

6.3.4 Ácido Clorhídrico al 37% en peso

Se utiliza en el procedimiento de determinación de cobre soluble del relave

6.3.5 Ácido Nítrico al 65% en peso

Se utiliza en la digestión ácida para conocer la concentración de cobre total del relave

6.3.6 Sulfato de Cobre Pentahidratado

Se utiliza en la composición de la solución electrolítica del culombímetro electroquímico

6.3.7 Agua destilada

Se utiliza para preparar las soluciones, para los aforos en los procedimientos de medición de las concentraciones de cobre, para lavar el electrodo del pH-metro luego de cada medición, para el llenado de los electrodos de la celda de remediación y para el ambientado de material.

6.3.8 Tiras indicadoras universales de pH

Merck Milipore® MColorpHast

Usadas para medir y así controlar el pH en los electrodos de la celda electroquímica. Son tiras de papel infundidas de 4 indicadores reactivos cuyos resultados se contrastan con la escala de colores correspondiente. Cubren el rango de pH de 0 a 14

6.3.9 Soluciones para pH-metro

Thermo Scientific® Orion®

Consisten en un set de soluciones buffer de pH 4,01 y pH 7,00 para que el pH-metro obtenga su curva de calibración antes de cada medición, además de una solución de almacenaje para sumergir el electrodo del equipo en los periodos en que permanece en stand-by. Las soluciones tamponadas cuentan con trazabilidad hacia el NIST. Las composiciones de las soluciones son las que se detallan a continuación

- Buffer 4,01: Ftalato Ácido de Potasio ($C_8H_5O_4K$) al 1%
- Buffer 7,00: Dihidrógeno- Fosfato de Potasio (KH_2PO_4) al 0,1-1%; Hidrógeno-Fosfato de Disodio (Na_2HPO_4) al 0,1-1%
- Solución de almacenamiento: Cloruro de Potasio (KCl) al 11%; Dihidrógeno-Fosfato de Potasio (KH_2PO_4) al 0,1- 1%; Hidrógeno-Fosfato de Disodio (Na_2HPO_4) al 0,1-1%

6.4 Equipamiento Planta Piloto

6.4.1 Celda Electroquímica

El equipo experimental consiste en una celda acrílica donde se realiza la electrorremediación, de un total de 20 [cm] largo × 10 [cm] ancho × 10 [cm] alto. La longitud consta de 5 [cm] del ánodo + 10 [cm] del compartimento del relave + 5 [cm] del cátodo.

En el ánodo y el cátodo se posiciona una solución de agua destilada con gotas de H_2SO_4 1 [M], inicialmente ajustada a un pH de alrededor de 2. A medida que el catolito se basicifica debido a las semirreacciones de reducción, se añade ácido sulfúrico 1 [M] para mantener el pH entre 2-7. En tanto que el anolito, gracias a la semirreacción de oxidación del agua, se acidifica levemente hasta llegar a un pH de 1 – 1,5 al final de un experimento, manteniéndolo intacto.

Dentro del ánodo y del cátodo se posiciona un electrodo inerte de barra de titanio para cada uno de aquellos compartimentos, sumergido siempre bajo el nivel del electrolito, alrededor de ellos es donde ocurren las reacciones electroquímicas, y están conectados a la fuente de poder AC+DC como se detallará más adelante.

Las divisiones entre los tres compartimentos consisten en dos marcos de acrílico y de caucho de 16 [cm] × 16 [cm], cada uno sostiene una pared de dos rejillas exteriores de malla de nylon de 149 [μm] que afirman y protegen en su interior 3 hojas de papel filtro n° 131 consecutivas. Esto con el fin de filtrar partículas sólidas contaminantes protegiendo las soluciones electrolíticas, y evitar, de forma parcial, el traspaso de agua de los electrodos que aumente en forma excesiva la humedad del relave.

6.4.2 Fuentes de Poder

6.4.2.1 Fuente de Poder AC/DC

DYME 21V- 2A

Esta es la fuente utilizada para generar un campo eléctrico de 1,07 [V/cm], dado que posee una capacidad de amplitud máxima de voltaje AC + DC de 21 [V]. En tanto que su fusible contra sobrecorrientes y cortocircuitos en la salida permite el paso de corriente de hasta 2 [A]. Genera tensiones altamente estabilizadas y ajustables, mediante controles frontales en alterna pura, continua pura y combinaciones de ambas, en el rango de ±21 [V] de amplitud máxima de onda. El rango de frecuencias en que se puede calibrar la componente alterna va de 1 [Hz] a 10 [kHz]. Otras especificaciones técnicas están constituidas por:

- Dimensiones aproximadas: 15 [cm] × 25 [cm] × 30 [cm]; 4,5 [kg]
- Estabilización por tensión
- Tensión de alimentación: alterna de 220 [V] ± 5% y 50 [Hz]
- Sistema electrónico de protección contra sobrecorrientes y saturación de la tensión de salida
- Fecha de fabricación: 2016

Manufacturada por el Departamento de Física de UTFSM Casa Central.

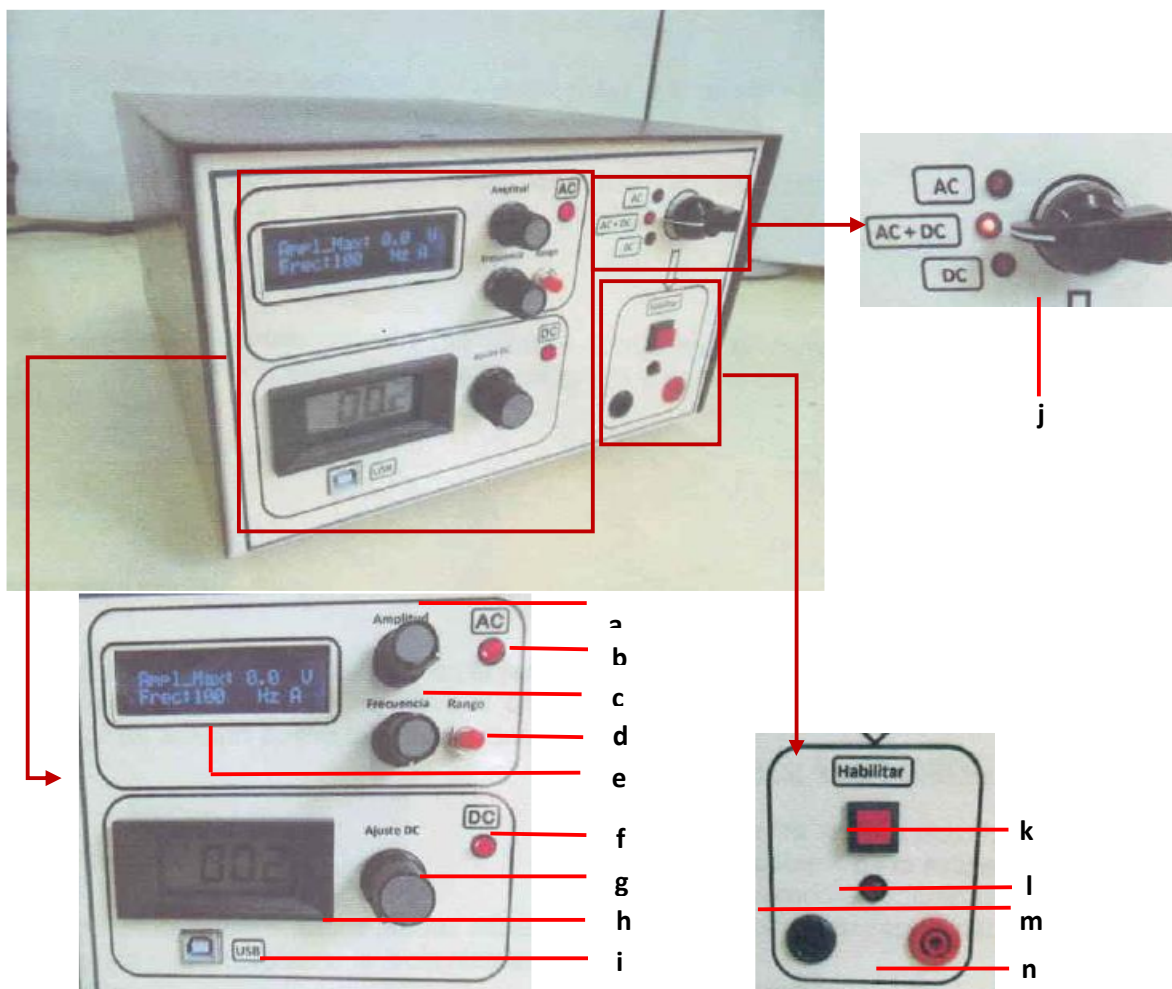


Ilustración 6.1. Fuente de poder DYME 21V- 2A, panel delantero.(a) Selector de amplitud de la tensión alterna. (b) Indicador LED de encendido de voltaje alterno. (c) Selector de frecuencia de la tensión alterna (d) Selector de rango de frecuencias. A: 1 a 100 [Hz]; B: 100 [Hz] a 1 [kHz]; C: 1 a 10 [kHz]. (e) Pantalla LCD indicadora de los parámetros de la señal alterna. (f) Indicador LED de tensión continua activada/desactivada. (g) Selector de voltaje continuo. (h) Pantalla LED indicadora del valor de voltaje continuo [V]. (i) Puerto USB (válido para servicio técnico) (j) Selector de tipo de señal. (k) Botón habilitar/deshabilitar señal. (l) Indicador señal habilitada/deshabilitada. (m) Borne de salida negativo. (n) Borne de salida positivo. Fuente: propia

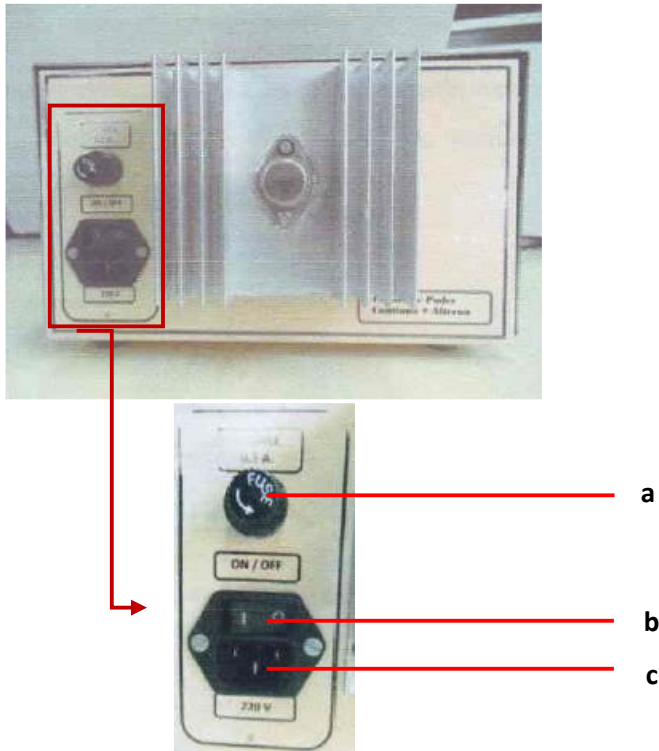


Ilustración 6.2. Fuente de poder DYME 21V- 2A, panel trasero. (a) Fusible. (b) Interruptor encendido/apagado. (c) Conector a chasis posterior de 3 terminales para tensión de alimentación 220 V/50 Hz. Fuente: propia.

6.4.2.2 Fuente de Poder *Fabricación DIQA*

Es la fuente que se utiliza para generar un campo eléctrico de 2,03 [V/cm] dado que posee una capacidad de amplitud máxima de voltaje AC + DC de -20 a 65 [V]

Se caracteriza porque la señal de salida puede calibrarse de la siguiente manera.

- La tensión continua puede ajustarse a los siguientes valores discretos: 0, 10, 20 y 30 [V]
- La tensión alterna puede ajustarse a los siguientes valores discretos: 0, 15, 25 y 35 [V] amplitud máxima
- La frecuencia puede ajustarse de manera fina en los siguientes rangos:
 1. 20 a 170 [Hz]
 2. 140 a 1300 [Hz]
 3. 1 a 10 [kHz]
 4. 9 – 90 [kHz]
 5. 50 – 170 [kHz]

Su diseño, y construcción estuvo a cargo del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental UTFSM Casa Central, en tanto que su posterior reparación estuvo a cargo del Departamento de Física.

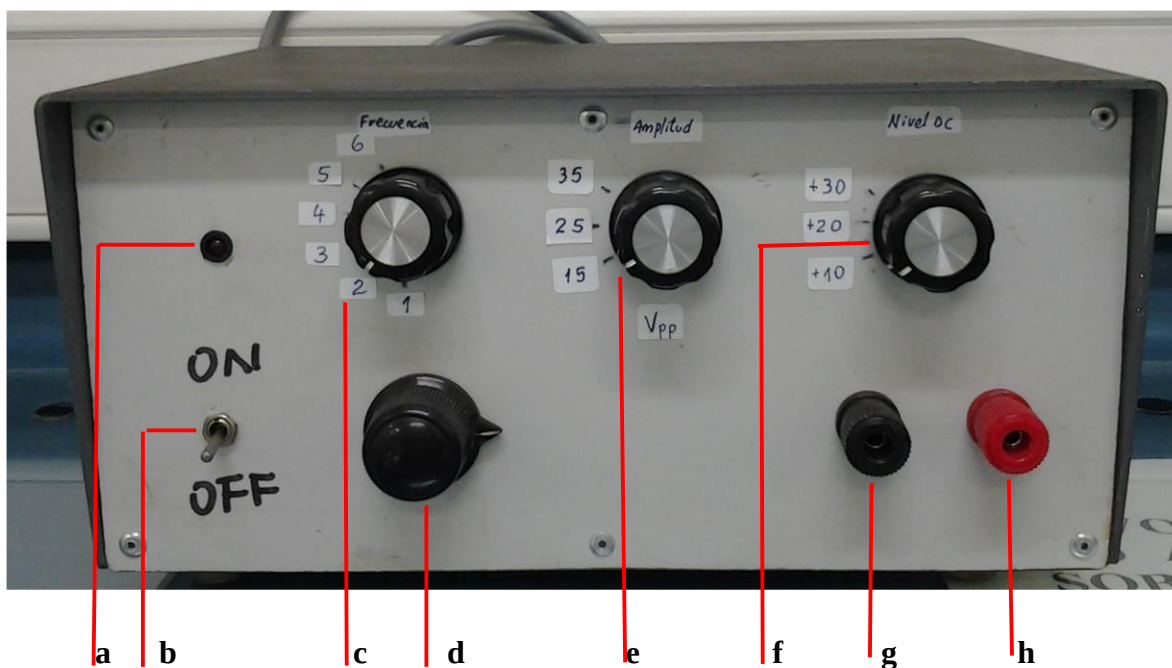


Ilustración 6.3. Fuente de poder DIQA. (a) Indicador LED encendido/apagado. (b) Selector de rango de frecuencias. (c) Selector de ajuste fino de la frecuencia. (d) Selector de voltaje alterno. (e) Selector de voltaje continuo. (f) Borne de salida negativo. (g). Borne de salida positivo. Fuente: propia

6.4.3. Equipos de Medición Principales

6.4.3.1 Medidor de Cargas

Depto Física UTFSM

Medidor electrónico el cual, mediante la toma de hasta aproximadamente 5000 muestras de corriente instantánea por segundo, calcula la carga neta y la carga total del sistema acumulada a través del tiempo, valores que se muestran en su pantalla LCD.

Manufacturada por el Departamento de Física de UTFSM Casa Central en el año 2012.



Ilustración 6.4. Medidor de cargas. Depto Física UTFSM. Fuente: propia

6.4.3.2 Multímetro

Aktakom® AMM-1139

Adquisidor multipropósito de parámetros eléctricos tales como

- Corrientes continuas, alternas y sus combinaciones
- Voltajes continuos, alternos y sus combinaciones
- Resistencia
- Capacitancia
- Frecuencia
- Ciclo de trabajo
- Testeo de diodos
- Temperatura

Para el presente trabajo se utiliza la medición de corriente, sea ésta continua o AC+DC, valor que es tomado como la media radical cuadrática de onda de corriente. Esto permite obtener la carga total acumulada mediante una proporción de integrales correspondientes a la definición de promedio cuadrático y la integral que representa el área absoluta bajo la curva de corriente versus tiempo.

Puede conectarse a una interfaz de computador para enviar datos en forma inalámbrica de manera instantánea, o bien grabar hasta 9999 mediciones para descargarlas posteriormente al ordenador.



Ilustración 6.5. Multímetro Aktakom® AMM-1139. Fuente: propia

Consta de bornes bipolares para realizar las mediciones en serie como muestra la figura 6.6



Figura 6.6. Esquema de medición del multímetro. Fuente: propia, a partir de manual de equipo

Algunas de las especificaciones técnicas correspondientes a la medición de corriente son las que se muestran en la tabla 6.2

Tabla 6.2. Especificaciones técnicas respectivas a la medición de corriente del multímetro. Fuente: propia, a partir de manual de equipo.

Tipo de corriente	Rango	Resolución	Exactitud
DC	4000 μ A	0,1 μ A	$\pm(1,0 \text{ lectura} + 3 \text{ dígitos})$
	40 mA	0,001 μ A	
	400 mA	0,01 mA	
AC y AC+DC	4000 μ A	0,1 μ A	$\pm(1,0 \text{ lectura} + 3 \text{ dígitos})$; entre 50 y 1000 [Hz]
	40 mA	0,001 μ A	
	400 mA	0,01 mA	

6.4.3.3. Culombímetro Electroquímico

Pese a que corresponde a un sistema análogo y de medición indirecta, forma parte importante del conjunto de elementos cuya finalidad es obtener datos experimentales, y de todo el circuito de la planta piloto ya que está conectado en serie con los demás componentes. Consiste en dos electrodos de cobre con una superficie sumergida de 6 [cm] $\times$ 8 [cm] aproximadamente y un peso inicial de alrededor de unos 40 [g], los cuales van inmersos

dentro una solución electrolítica de 500 [ml] de CuSO_4 0,5 [M] y H_2SO_4 0,05 [M]. El paso de corriente eléctrica provoca las reacciones redox de traspaso de cobre catiónico desde el ánodo hacia el cátodo. La masa resultante de cobre trasladada de un electrodo a otro, al final del experimento, es proporcional a la carga neta acumulada en el sistema, según la Ley de Faraday, con una muy alta eficiencia para las frecuencias a las cuales se está trabajando.

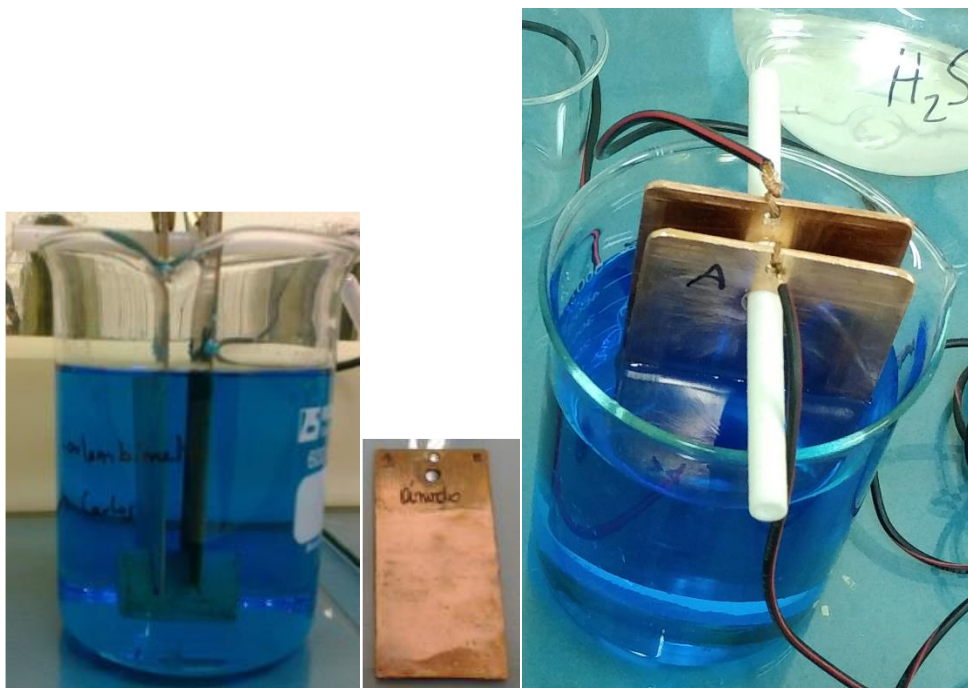


Ilustración 6.6. Culombímetro electroquímico. Fuente: propia

6.4.3.4 Osciloscopio

Instek® GDS-1022

Es utilizado sólo de forma transitoria al inicio de cada experimento, siendo conectado en paralelo a la fuente de poder para verificar la correcta calibración de los parámetros de la señal entregada por ésta, y ajustar al valor de frecuencia deseado para cada experiencia en el caso de utilizar la segunda fuente descrita anteriormente.



Ilustración 6.7. Osciloscopio Instek® GDS-1022. Fuente: propia

6.4.4 Elementos Auxiliares

- Cables banana-banana
- Cables banana-punta descubierta
- Caimanes y pinzas

6.5 Equipamiento Secundario

6.5.1 Molino de Bolas

Joy® Denver

Este equipo cumple dos propósitos, estos son la molienda de partículas cuando se colocan las esferas de acero en su interior, y hace las veces de betonera homogeneizadora de material cuando las bolas no están presentes. Consiste en una pieza cilíndrica en cuyo interior se dispone el material a conminuir o mezclar. Este tambor se puede posicionar de forma completamente horizontal para realizar las labores mencionadas, rotando gracias a un motor eléctrico a una velocidad fija, o inclinado para la carga y descarga del contenido. Tiene una capacidad de molienda para 300 a 400 [g] de material por batch.

El molino está instalado en el LOU del DIQA UTFSM.



Ilustración 6.8. Molino de Bolas Joy® Denver. Fuente: propia

6.5.2 Tamices y Agitador

GILSON CO®

Se utilizan tamices de 3 [in] de diámetro de distintas aperturas para la prueba de distribución de partículas del relave. En tanto que se selecciona el tamiz de 8 [in] de diámetro con la malla n° 70, correspondiente a orificios de 212 [μ m], para seleccionar el material de menor tamaño a dicho valor, con el fin de llevar a cabo las experiencias de electrorremediación.

El agitador presenta un movimiento circular en conjunto con golpeteos verticales, y tiene un tiempo de operación de 15 [min].

Las series de tamices cumplen con los estándares *ASTM E11/AASHTO M9* para sus productos. Son propiedad de LOU



Ilustración 6.9. Tamizador y tamices GILSON CO®. Fuente: propia

6.5.3 Estufa de secado

Utilizada para mantener el relave libre de humedad, para fines de homogeneización, molienda, posterior almacenamiento, caracterización y experimentación, según fuera requerido. Su temperatura de operación para estas necesidades es de 105 ± 1 [°C]



Ilustración 6.10. Estufa de secado, laboratorio de electroquímica LOU. Fuente: propia

6.5.4. Agitador Orbital *FINEPCR® SH30*

Utilizado en los procedimientos de medición de cobre soluble y de pH, y para preparar la solución electrolítica del culombímetro. Cuenta con 9 niveles de velocidad comprendidos entre las 40 y 300 [rpm], y con un *timer* de uso opcional



Ilustración 6.11. Agitador Orbital FINEPCR® SH30. Fuente: propia

6.5.5 Autoclave *CertoClav® S2*

Fue usado para la digestión ácida del cobre total, necesaria para determinar su concentración en el relave. Corresponde al modelo S2 de la marca *CertoClav*, puede operar hasta una presión máxima de 2,7 [bar] y una temperatura máxima de 140 [°C]



Ilustración 6.12. Autoclave Certoclav® S2. Fuente: propia

6.5.6 Espectrofotómetro de Absorción Atómica

Varian® SpectrAA 55

Indicado para la lectura de concentraciones de cobre extraído de una muestra, pudiéndose determinar así los niveles de cobre soluble y de cobre total del relave para su caracterización. Cuenta con una lámpara de cátodo hueco de 4 [mA] y llama de aire/acetileno.



Ilustración 6.13. EAA Varian® SpectrAA 55. Fuente: propia

6.5.7. pH-metro

ThermoScientific® Orion® PerpHect 370

Equipo electrónico utilizado para medir el pH de muestras de relave para su caracterización. Consta de un electrodo de Ag/AgCl para la medición de pH, y de 3 puntos de autocalibración, que consisten en soluciones buffer de pH 4,01, pH 7,00 y pH 10,01. Su rango de medición comprende de pH 0,00 a pH 14,00, con una resolución de 0,01 y una exactitud de $\pm 0,005$ a 25[°C]. También es capaz de medir concentraciones, voltajes, potenciales redox y temperatura, esta última ya que es una variable que afecta al pH.

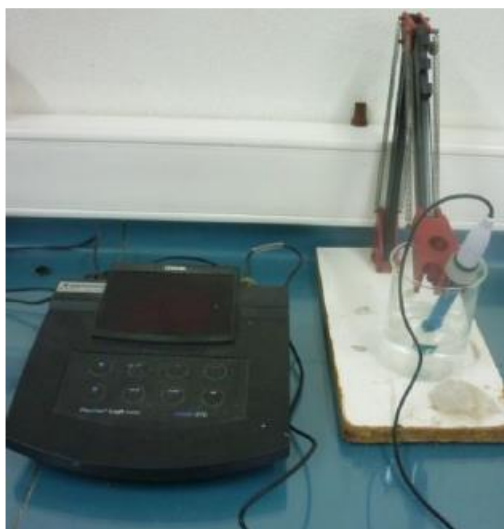


Ilustración 6.14. pH-metro ThermoScientific® Orion® PerpHect 370. Fuente: propia

6.5.8 Balanzas electrónicas

El laboratorio de electroquímica del DIQA cuenta con dos pesas electrónicas

- Balanza de precisión cerrada con paredes de vidrio, cuyo rango comprende de 0 a 300 [g] y resolución de 0,0001 [g]. Ésta se prefirió para los análisis de caracterización del desecho minero – cobre soluble, cobre total, pH y distribución de tamaño de partículas – y para pesar las placas del coulombímetro al principio y al final de cada experiencia y así obtener la carga neta
- Balanza de rango de 0 a 2100 [g] y resolución de 0,1 [g]. Se escogió como la adecuada para pesar relave para su almacenamiento y su utilización, y para la obtención de una cierta cantidad fija de ácido sulfúrico 1 [M] para humedecer el relave que se dispone en la celda para cada experiencia

6.5.9 Campana con extractor de aire y vidrio protector.

Ubicada dentro del laboratorio de electroquímica del DIQA, fue utilizada para la preparación de soluciones ácidas bajo ella, con extractor encendido, para evitar la posible inhalación de vapores o las salpicaduras.

6.6 Material de Laboratorio

- Probetas graduadas
- Pipetas graduadas
- Propipeta
- Vasos Precipitados
- Matraces *Erlenmeyer*
- Matraz *Kitazato*
- Embudos de vidrio
- Embudo *Büchner*
- Círculos de papel filtro
- Bomba de vacío para filtrado
- Bandejas de vidrio, de plástico y de acero
- Gotario
- Pesasustancias de plástico
- Cuchara – espátula metálica
- Pinzas metálicas
- Varilla de vidrio
- Papel film
- Pissetas
- Frascos de vidrio autoclavables
- Tubos plásticos tipo centrífuga

6.7 Elementos de Protección Personal

- Anteojos de laboratorio químico
- Mascarilla de microfibra electrostática contra material particulado fino
- Guantes de látex desechables
- Guantes gruesos de nitrilo para protección térmica
- Calzado de seguridad contra derrames, objetos pesados y deslizamientos
- Delantal blanco

6.8 Procedimientos de Planta Piloto

6.8.1 Preparación del Relave

- Se seleccionan 750 [g] de relave de partículas inferiores a 212 [μm] y de humedad cercana al 0% - secado previo - y se deposita en una bandeja de material resistente a la acidez, procurando que no se levante el polvillo más fino.
- Se vierten 187,5 [g] de solución de H_2SO_4 1 [M] en un vaso precipitado, cantidad necesaria para lograr una pulpa de tratamiento con un 20% de humedad y $\text{pH} < 4$
- Poco a poco, y cuidando que no escape sólido y/o líquido de la bandeja, se va agregando el ácido al desecho minero, a la vez que se van mezclando ambos en forma de «amasado» con las manos, hasta haber adicionado toda la solución, y finalizando cuando se obtiene un lodo visiblemente homogéneo

6.8.2. Montaje de la Celda

- Recién preparada la pulpa de relave, para que no pierda su humedad hacia el ambiente, con ayuda de una cuchara-espátula, ésta se dispone capa a capa en el compartimento central, cuidando que no queden orificios de aire en medio, sobre todo en las proximidades de los electrodos laterales. Esto se hace presionando levemente después de cada capa y al finalizar, lo suficiente para que no escape líquido por la parte superior.
- En cada compartimento lateral, se colocan aproximadamente 165-175 [ml] de agua destilada, de modo que una longitud importante de cada barra de titanio quede inmersa en electrolito, pero que a la vez el nivel de los líquidos quede por debajo del nivel de la pulpa para así evitar difusión excesiva de humedad hacia ésta
- A cada compartimento relleno con agua se le adicionan unas 10 a 12 gotas de ácido sulfúrico 1 [M], de modo de llevar el pH a un valor inicial de alrededor de 2.
- Se insertan los electrodos de titanio por medio de tapones que se ajustan al orificio de cada compartimento lateral dispuesto para tal fin.

6.8.3 Puesta en Marcha de la Planta Piloto

- Se realizan las conexiones en serie de todos los elementos: fuente de poder – celda – multímetro – coulombímetro – medidor de carga, con los equipos apagados y desconectados de la red eléctrica, como indica la figura 6.16.
- Para el caso de la fuente de poder construida por el DIQA, antes de comenzar con el período experimental, ésta se conecta con el osciloscopio. Se enciende la fuente de

poder, y se ajusta a la frecuencia deseada para determinada experiencia. Después de esto la fuente se apaga hasta el comienzo del experimento en sí

- Se enciende el multímetro y se prepara para que mida y grabe datos de corriente en [mA] cada 10 [s], seleccionando previamente el modo DC o AC+DC según corresponda. Se mantiene en *stand-by* hasta el inicio de la experiencia.
- Se enchufan la fuente y el medidor de carga a la red eléctrica
- Se enciende el medidor de carga, y se presiona cualquiera de sus teclas para aprontarlo a empezar a medir
- En el caso de la fuente DYME, ésta se enciende y se ajustan los voltajes y frecuencia deseados.
- Se habilita la fuente DYME, o se enciende la fuente DIQA con su interruptor, a su vez, inmediatamente se presiona el botón correspondiente del multímetro para que empiece la toma de datos.
- Registro de la hora de inicio de la prueba

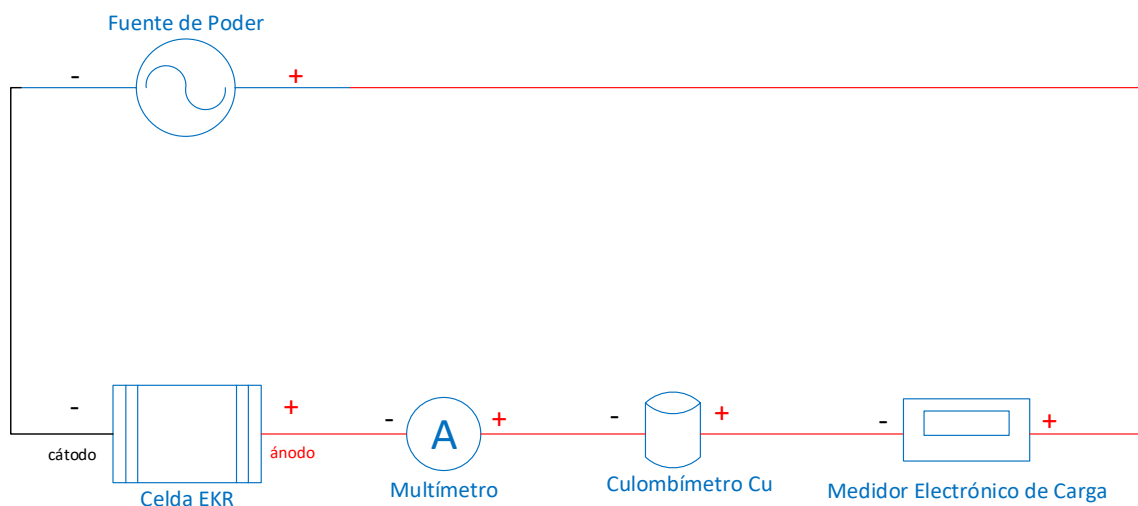


Ilustración 6.15. Interconexión de todos los elementos del circuito experimental. Fuente: elaboración propia.

6.8.4 Consideraciones Durante la Marcha Experimental

6.8.4.1 pH del Catolito

El pH del catolito se debe mantener en un rango ácido a fin de conservar la conductividad y que el experimento continúe su curso. Se ha mencionado que a valores alcalinos en la zona catódica, se forman precipitados básicos que entorpecen la correcta difusión de los contaminantes. Es por eso que, a medida que se generan iones OH^- y por ende aumenta el pH, se debe, cada cierto tiempo verificar su nivel, y si éste se torna básico, adicionar gotas de H_2SO_4 1 [M] hasta volver al pH 2 – unas 2 a 3 [h] dentro de la jornada diurna dependiendo de la rapidez con que la carga fluye, lo cual se puede observar gracias al perfil de corriente

RMS que esté arrojando la lectura del multímetro -. Se debe llevar un registro de las mediciones de pH con su hora correspondiente, para tener más ideas y evidencias acerca de la evolución del conjunto neto de reacciones.

6.8.4.2 Nivel de los Electrolitos

Por otro lado, la hidrólisis; la evaporación ambiental – recordando que, debido a la electrorreacción, la temperatura de la celda es incluso mayor que la temperatura ambiente –; la electroósmosis del ánodo a cátodo y las posibles pequeñas fugas a través de las selladuras de los compartimentos, las que rara vez lograrán ser 100% herméticas, generan pérdidas de líquido a través del tiempo, por lo que, alrededor de dos veces al día, se deben rellenar los electrodos hasta su nivel original, y asegurarse que nunca queden las varillas de titanio completamente al descubierto.

6.8.4.3 Estado del Multímetro

Por último, es importante vigilar el estado de la batería y de la capacidad de almacenamiento de datos del multímetro. Esto hace que se deba cambiar el equipo por uno de repuesto con la respectiva batería cargada, al menos una vez durante la experiencia. Para ello, simplemente se desmonta el circuito, apagando el amperímetro y desconectando solamente los cables de entrada y salida de los bornes de éste, los cuales se enchufan al equipo de reemplazo previamente encendido y programado en la configuración correcta, y finalmente reiniciar las mediciones, todo esto en un lapso de tiempo lo más breve posible – menor a 1 [min] - para no alterar mayormente el estado y la continuidad de la remediación.

6.8.5 Finalización de la Experiencia y Desarme del Circuito

- Apagar la fuente DIQA, o deshabilitar y luego apagar la fuente DYME
- Registrar la hora de término
- Detener la grabación de mediciones del amperímetro
- Apagar el amperímetro
- Rápidamente tomar nota de las cargas neta y total finales registradas por el medidor electrónico
- Apagar el medidor de cargas
- Desconectar los aparatos de la red eléctrica
- Retirar el multímetro del circuito y reservarlo para el posterior traspaso de mediciones al software computacional
- Retirar las placas del culombímetro análogo, procurando que el electrolito que queda infundido en sus superficies caiga de forma total dentro del vaso precipitado que hace las veces de celda. Desatar los electrodos de las puntas libres de los cables y apartarlos para los posteriores pasos en la determinación de carga neta (véase anexo A)

- Extraer los electrodos de titanio, lavarlos y ambientarlos con agua destilada para una próxima prueba
- Medir el pH final de los electrolitos de la celda de remediación previamente homogeneizados. Registrar los valores
- Retirar toda la pulpa del compartimento central, descartarla tomando las medidas de seguridad medioambiental
- Lavar la celda con abundante agua corriente hasta retirar todos los restos sólidos, ambientarla con agua destilada y secar para una nueva prueba

Capítulo 7 . RESULTADOS Y DISCUSIONES

7.1. Caracterización Geoquímica del Relave

Los parámetros químicos que caracterizan el relave con el cual se experimenta son los siguientes:

- pH sobrenadante: $7,57 \pm 0,03$
- Cobre total: 750 ± 10 [ppm]
- Cobre soluble: $175,7 \pm 6,2$ [ppm]
- Porcentaje cobre soluble: 23,5%

El pH aún básico del sobrenadante y el porcentaje no demasiado alto de cobre iónico indican que se trata de un relave «nuevo», pero que ha alcanzado a sufrir algo de drenaje ácido con la consecuente disolución de metales, producto probablemente de que, aunque a su generación en flotación fue inmediatamente tomado de la línea de proceso, se sucedió un viaje de unos 800 [km] hasta las instalaciones del LOU UTFSM, y que hubo un periodo de almacenaje en que la protección hacia la atmósfera no fue hermética, exponiéndose al oxígeno y a la humedad ambiental, sumado a la presencia de microorganismos capaces de catalizar la lixiviación y de minerales ferrosos que se convierten a la valencia +3 la cual es un fuerte agente oxidante, incluso en condiciones pobres de O_2 , llegando la oxidación de los demás metales a capas más profundas. El pH de un relave de estas condiciones y de la minera de la cual se extrajo debiera ser bastante alcalino, dado que la flotación se efectúa a un pH 10-11 con aditivos especiales para ello, y al contenido de minerales con potencial neutralizador como lo son carbonatos y silicatos, así, un residuo relativamente «nuevo» puede alcanzar valores de pH de más de 8,5, con un porcentaje de cobre soluble sobre el total de alrededor de un 14% [51]

En cuanto a la granulometría resultante del relave, el diámetro de las partículas sigue una función de probabilidad logarítmico-normal, distribución que es propia de un suelo mineral geológico, como se muestra en las curvas de las figuras 7.1, 7.2 y 7.3, ensayos en triplicado.

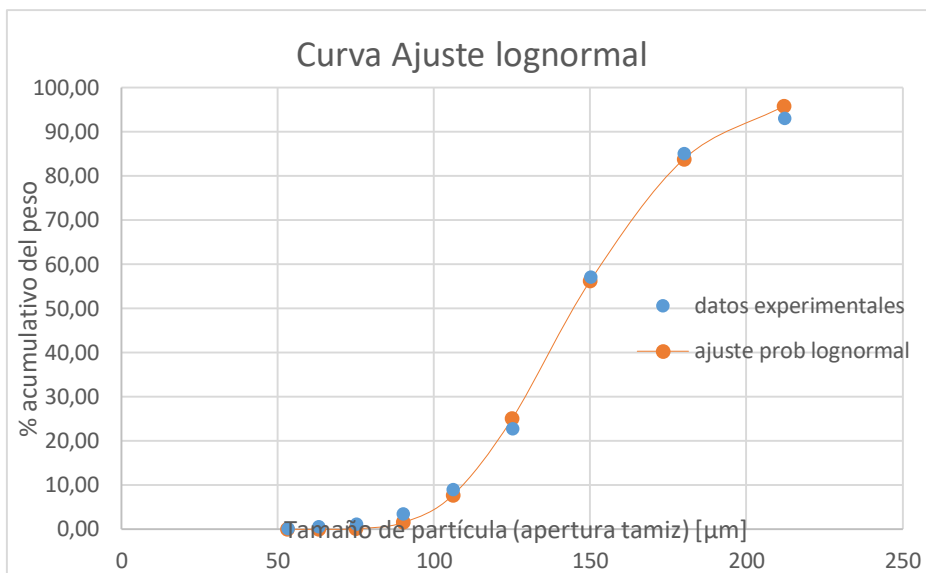


Ilustración 7.1. Curva acumulativa granulométrica, ensayo n° 1. Fuente: elaboración propia

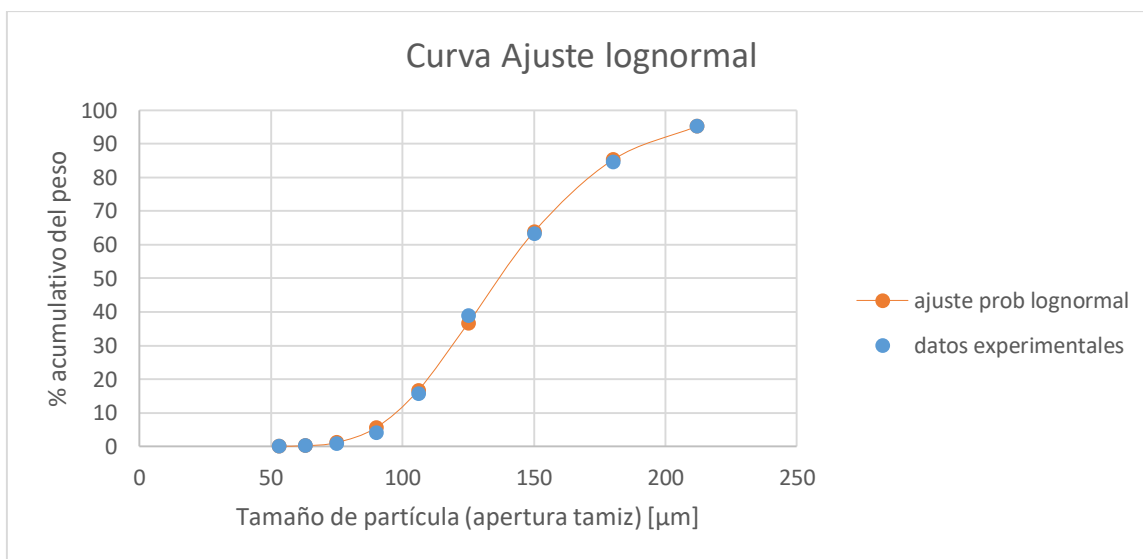


Ilustración 7.2. Curva acumulativa granulométrica, ensayo n° 2. Fuente: elaboración propia

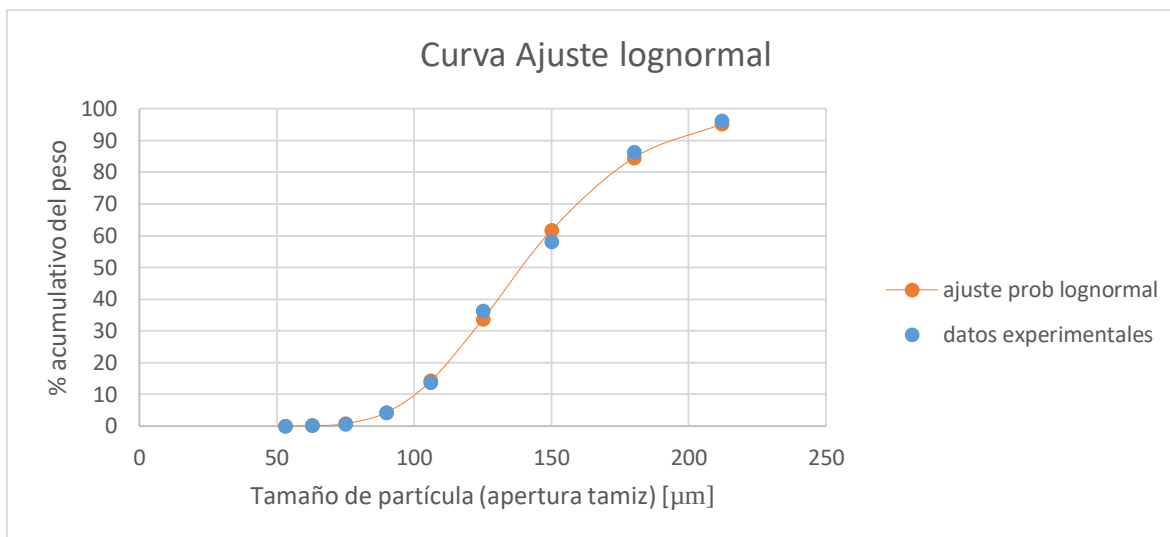


Ilustración 7.3. Curva acumulativa granulométrica, ensayo n° 3. Fuente: elaboración propia

Se puede expresar el diámetro medio de las partículas en un orden de magnitud de $1,4 \cdot 10^{-4}$ [m]. Los coeficientes propios de la forma de la curva describen un relave molido que es muy uniforme en su distribución de tamaños – coeficiente de uniformidad < 3 –, en tanto que la curvatura cuyo valor está entre 0,9 y 1 indica la misma poca gradación. Lo anterior es propio de un sólido sometido a molienda selectiva, necesaria para llevarlo a tener un carácter lo más cerca posible de lo limoso-arcilloso que de lo arenoso, cabe recordar, como se mencionó en la sección 2.5.2.2, que esta última forma tiene más probabilidad de percolaciones de líquido con arrastre de contaminantes hacia capas inferiores, por su menor comparación. Es por eso que muchas veces se hará necesario llevar la electro-remediación de relaves *ex situ*, para así someterlos a una molienda previa y llevar a un tamaño de partículas óptimos, tal como se hizo en la planta piloto. Pese al «empaquetamiento» que puede representar manejar niveles finos más que con arenas, a la vez uniformidad en los tamaños tiende a aumentar la fracción porosa y disminuir la tortuosidad dado que las partículas no se tienden a «rellenar» unas a las otras, esto vuelve a justificar la recomendación de trabajar de manera *ex situ* en celdas industriales destinadas para ello, para así cerciorarse de que se están evitando posibles infiltraciones verticales.

Tabla 7.1. Tamaño de las partículas y coeficientes característicos de las curvas acumulativas.
Fuente: elaboración propia

Ensayo	n° 1	n° 2	n° 3
Diámetro Promedio [μm]	147,5	141,1	142,7
Desviación Estándar [μm]	± 33	$\pm 35,2$	± 34
Coeficiente de Uniformidad	1,4	1,46	1,49
Coeficiente de Curvatura	1,03	0,96	0,92
Porcentaje bajo los 75 [μm] (tamiz #200)	1,25%	0,87%	0,67%
Porcentaje arenoso	98,75%	99,13%	99,33%

Según el Sistema Unificado de Clasificación de Suelos internacional – SUCS –, el relave molido aún tiene el carácter de arena fina. La muy baja proporción de limos y arenas – pasantes del tamiz #200 –, predice que el comportamiento de retención de humedad es tal que es fácil liberarla bajo esfuerzos aplicados a su pulpa. [52]

7.2. Análisis Perfiles de Corriente Experimentales

A continuación se presentan los perfiles de corriente RMS correspondiente al conjunto total de reacciones de remediación, y la corriente consumida estimada para la electrólisis del agua por sí sola, esta última a partir del pH medido del cátodo a través del tiempo experimental, asumiendo una lenta movilidad de los aniones OH^- hacia el compartimento del relave.

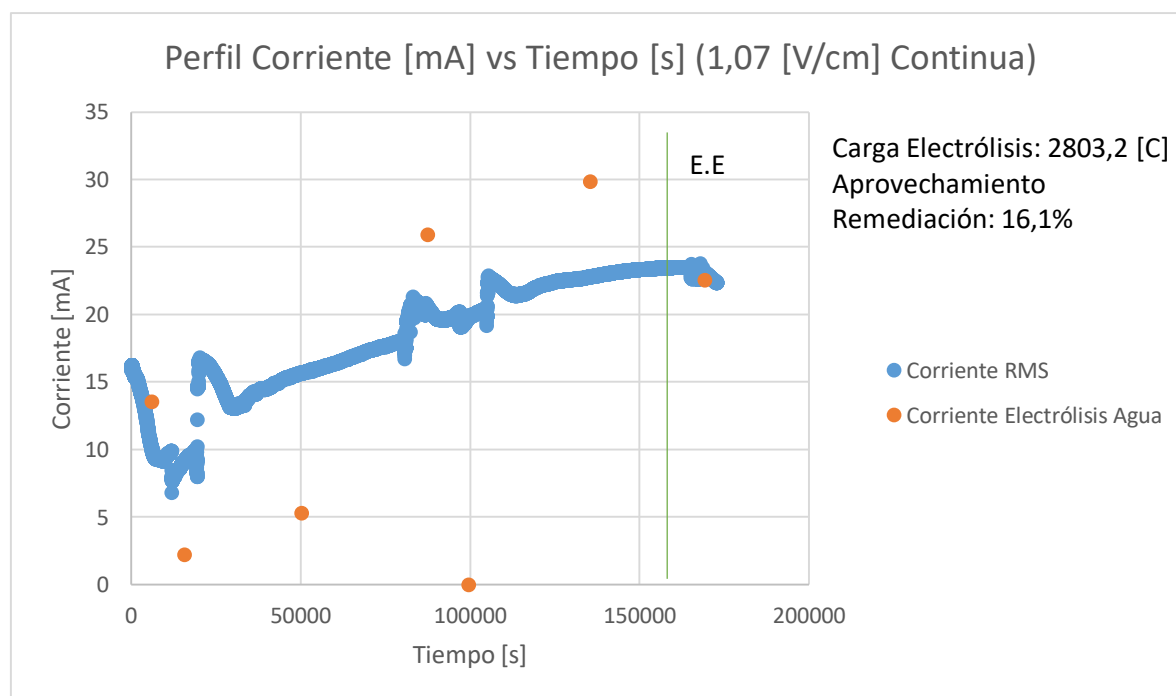


Ilustración 7.4. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 1,07 [V/cm], voltaje continuo. Fuente: elaboración propia

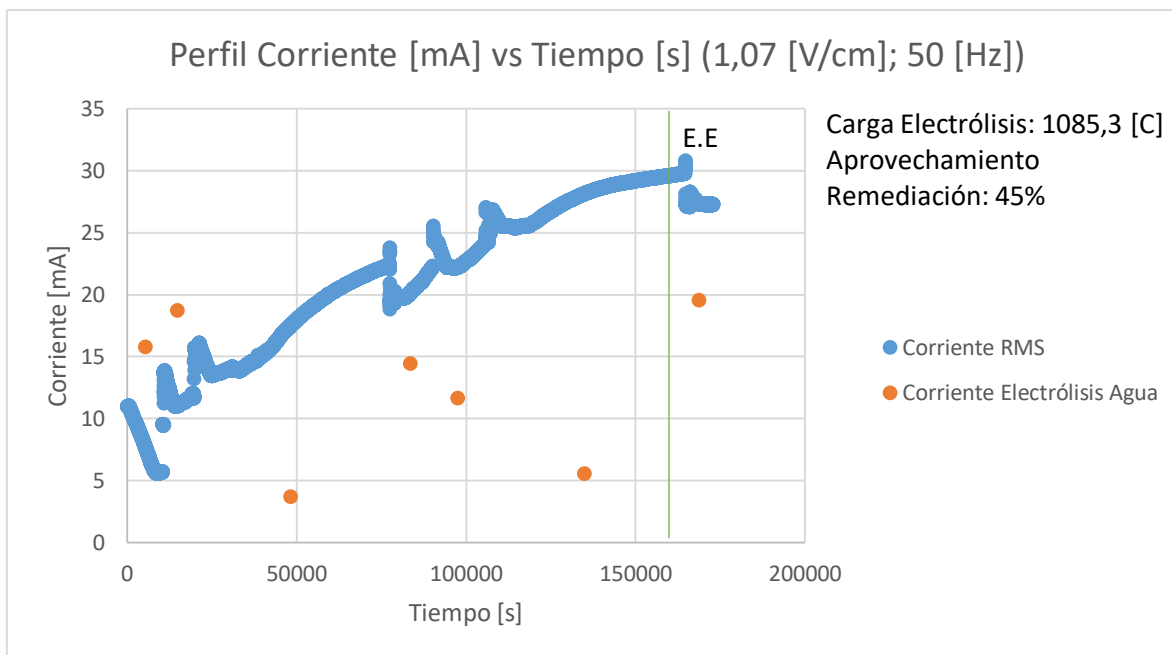


Ilustración 7.5. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 1,07 [V/cm], 50 [Hz].
Fuente: elaboración propia

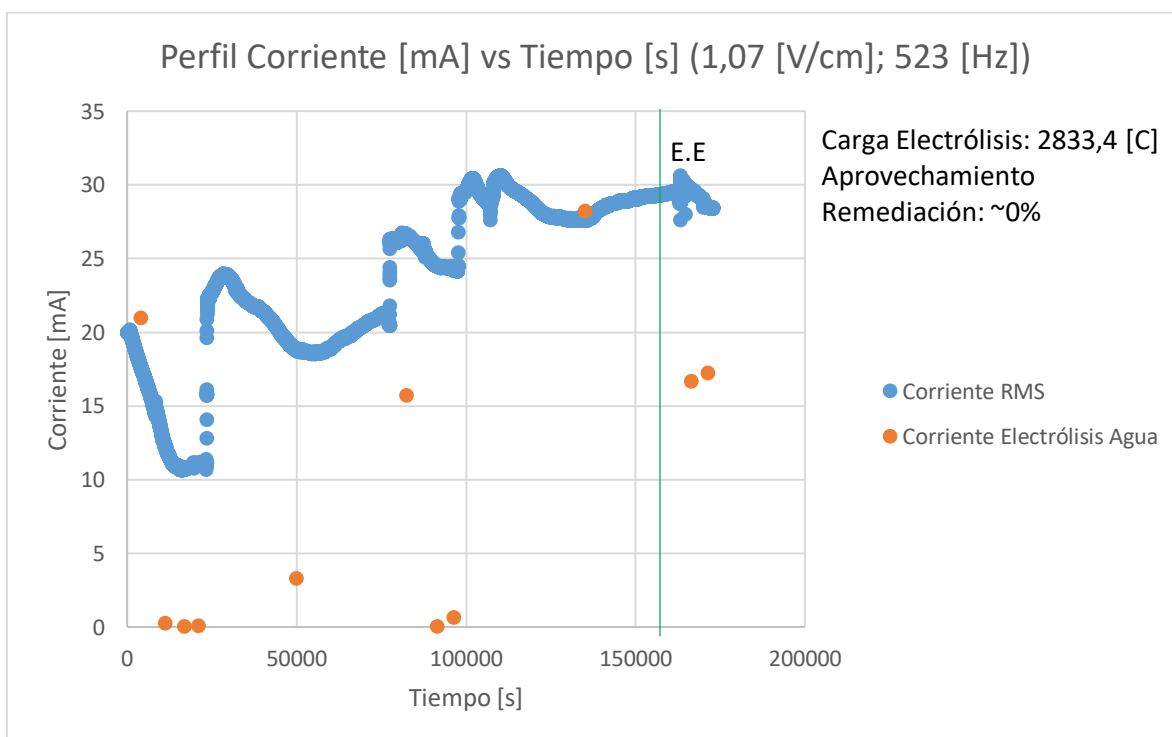


Ilustración 7.6. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 1,07 [V/cm], 523 [Hz]. Fuente: elaboración propia

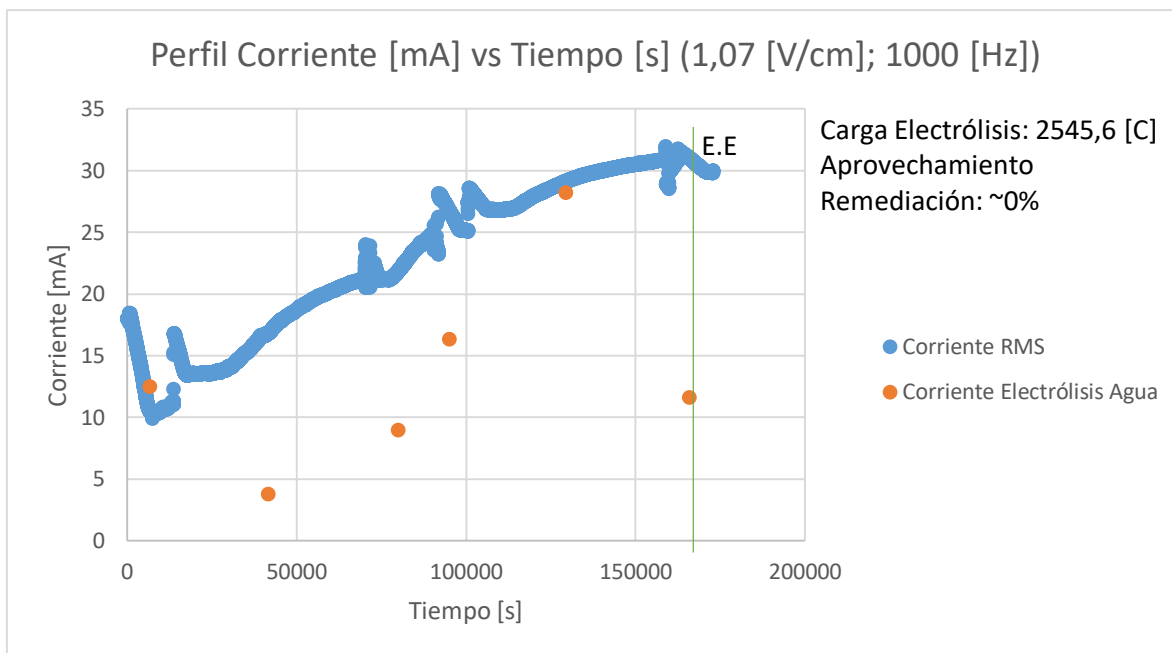


Ilustración 7.7. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 1,07 [V/cm], 1000 [Hz].
Fuente: elaboración propia

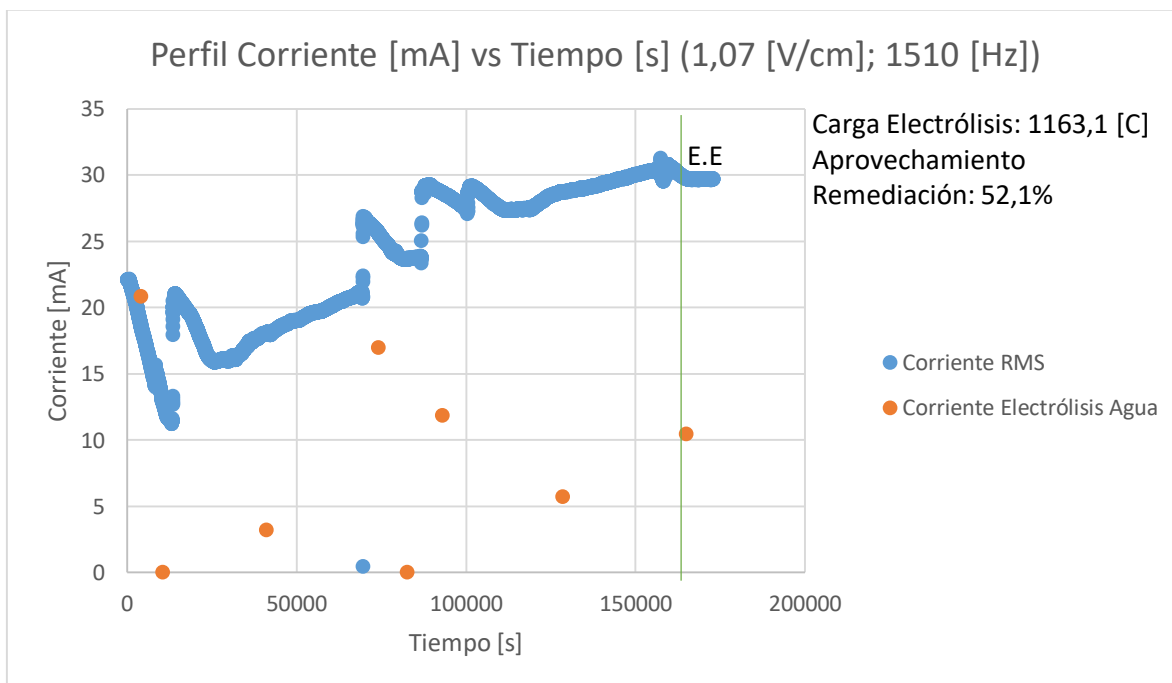


Ilustración 7.8. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 1,07 [V/cm], 1510 [Hz].
Fuente: elaboración propia

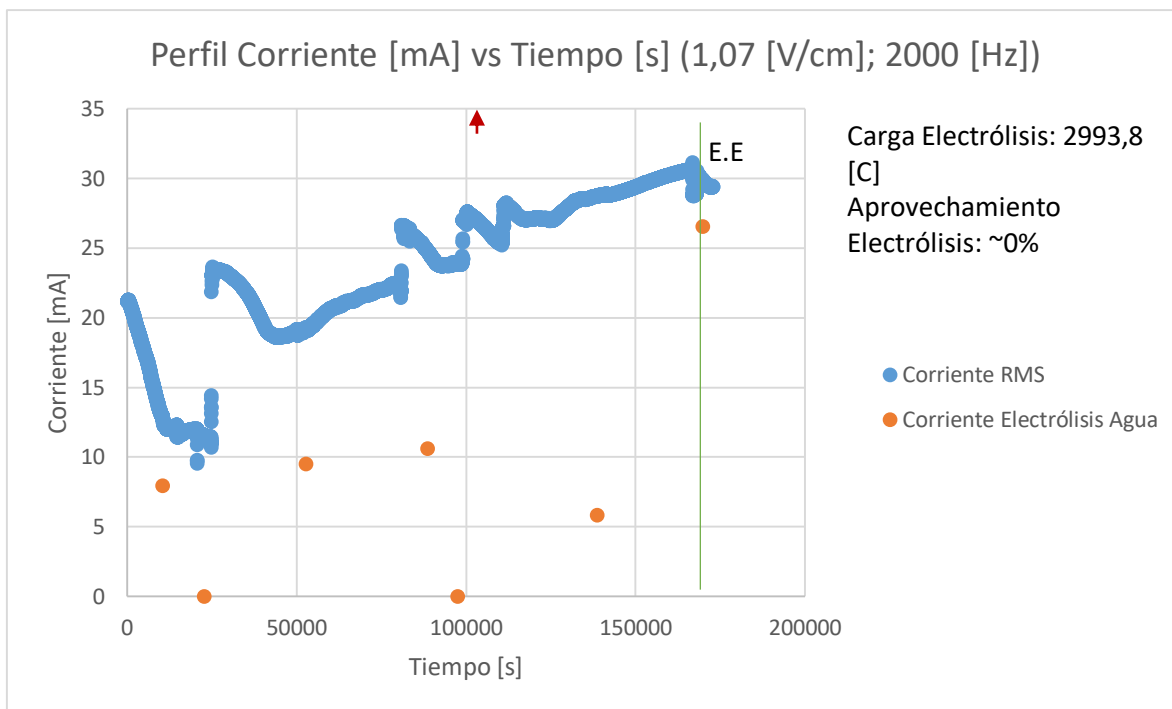


Ilustración 7.9. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 1,07 [V/cm], 2000 [Hz]. Fuente: elaboración propia

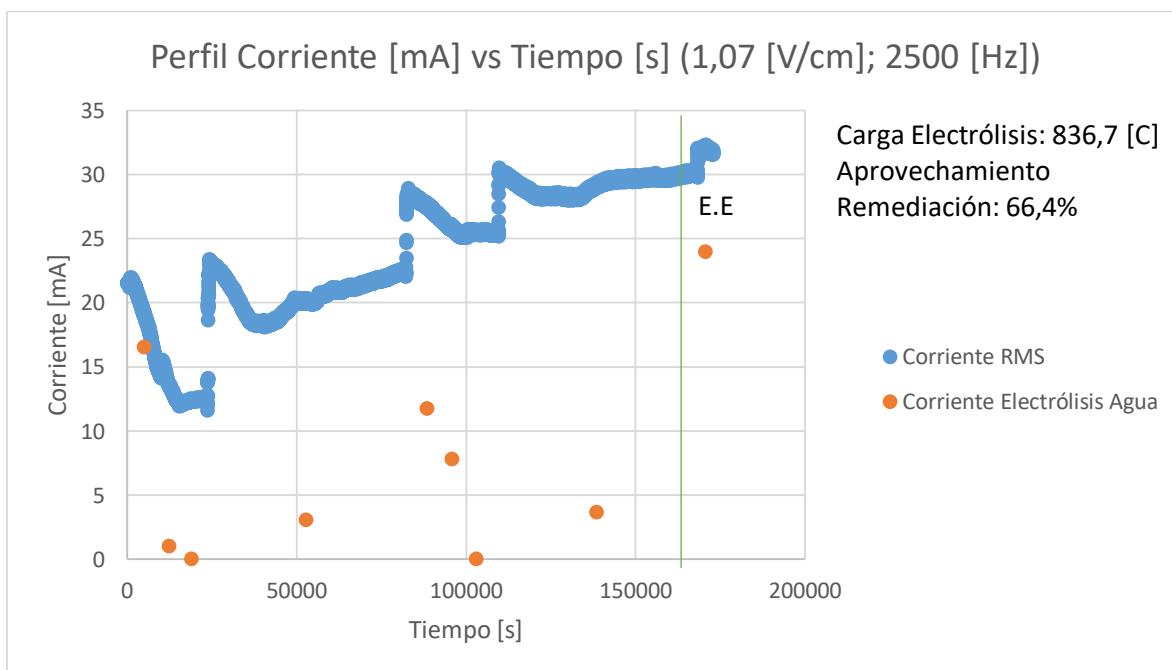


Ilustración 7.10. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 1,07 [V/cm], 2500 [Hz]. Fuente: elaboración propia

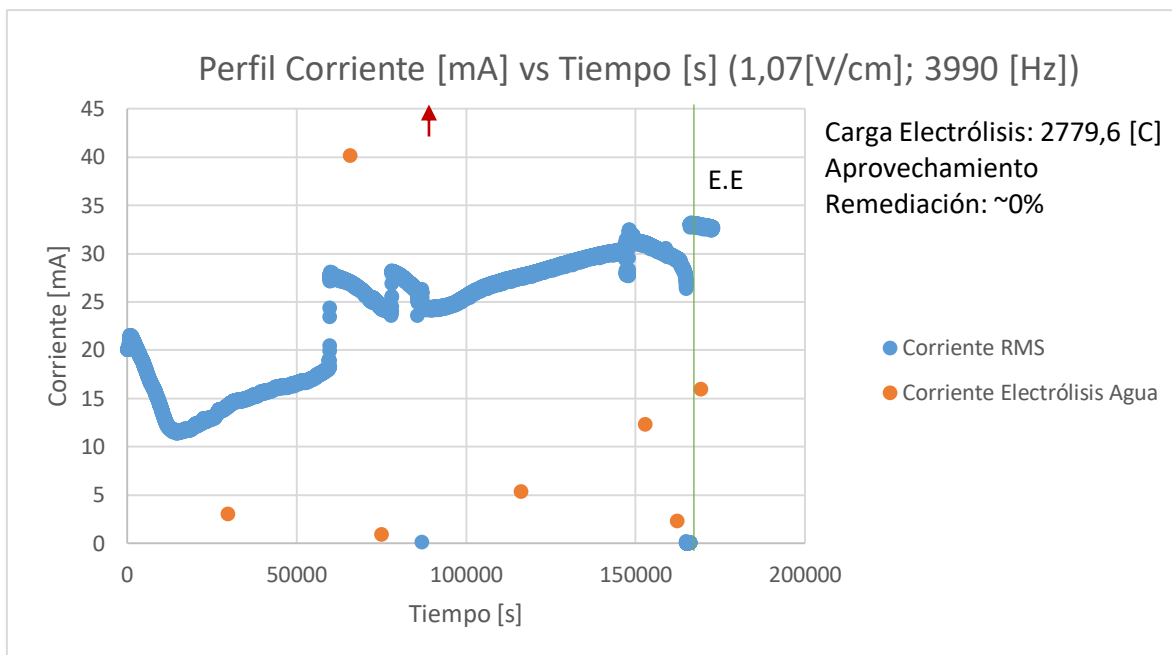


Ilustración 7.11. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 1,07 [V/cm], 3990 [Hz]. Fuente: elaboración propia

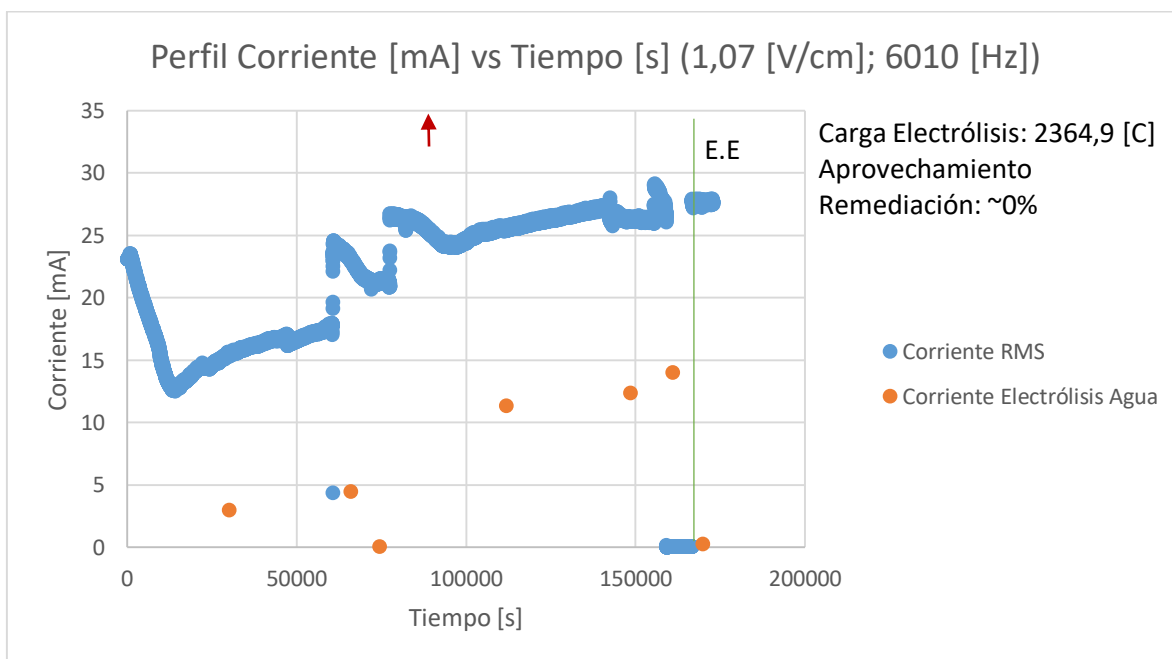


Ilustración 7.12. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 1,07 [V/cm], 6010 [Hz]. Fuente: elaboración propia

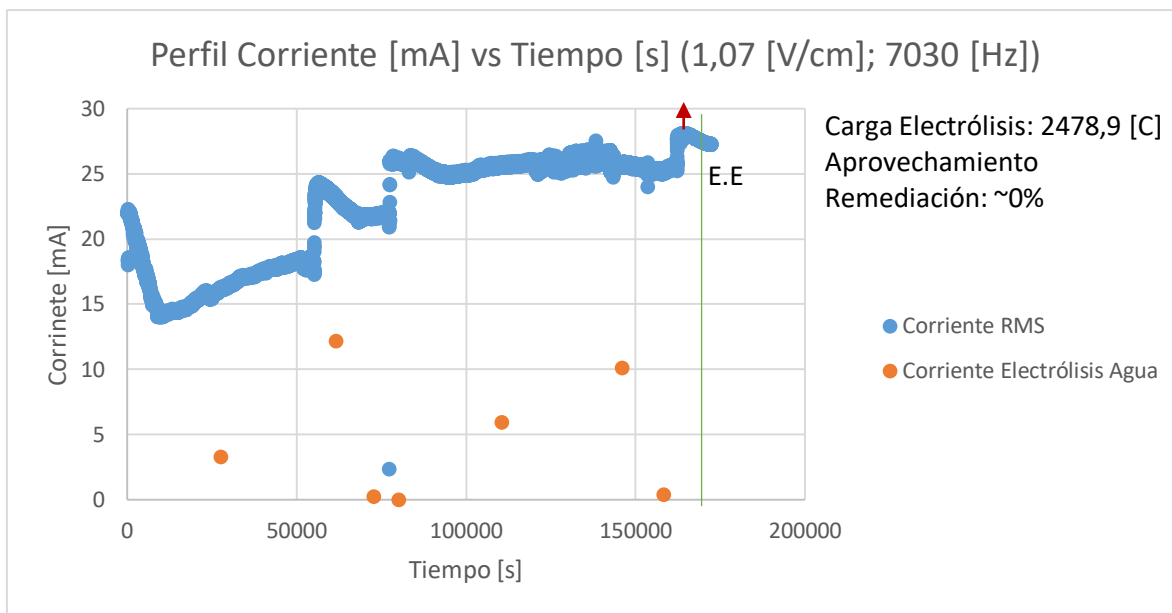


Ilustración 7.13. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 1,07 [V/cm], 7030 [Hz]. Fuente: elaboración propia

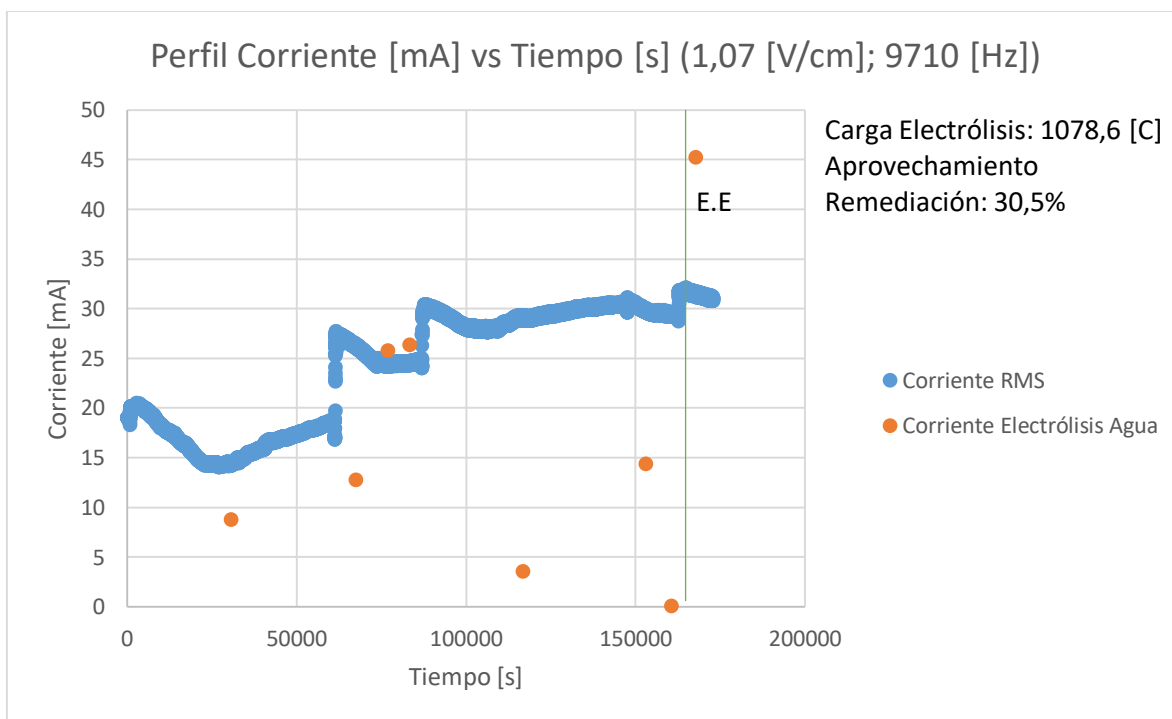


Ilustración 7.14. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 1,07 [V/cm], 9710 [Hz]. Fuente: elaboración propia

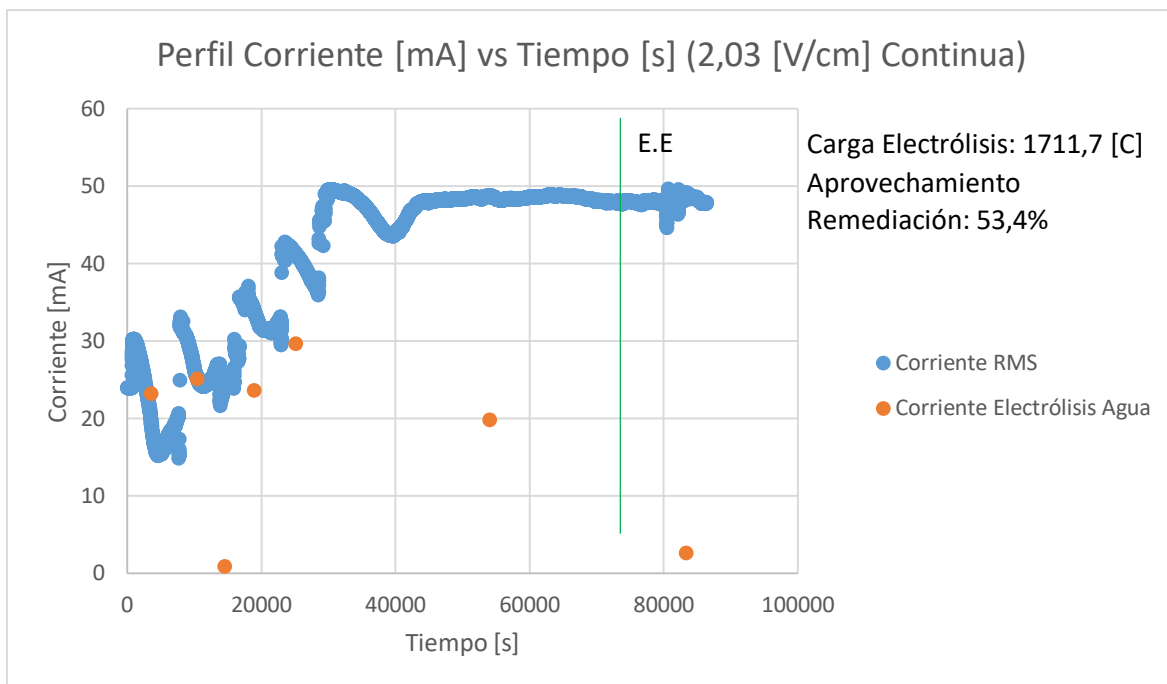


Ilustración 7.15. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 2,03 [V/cm], voltaje continuo. Fuente: elaboración propia

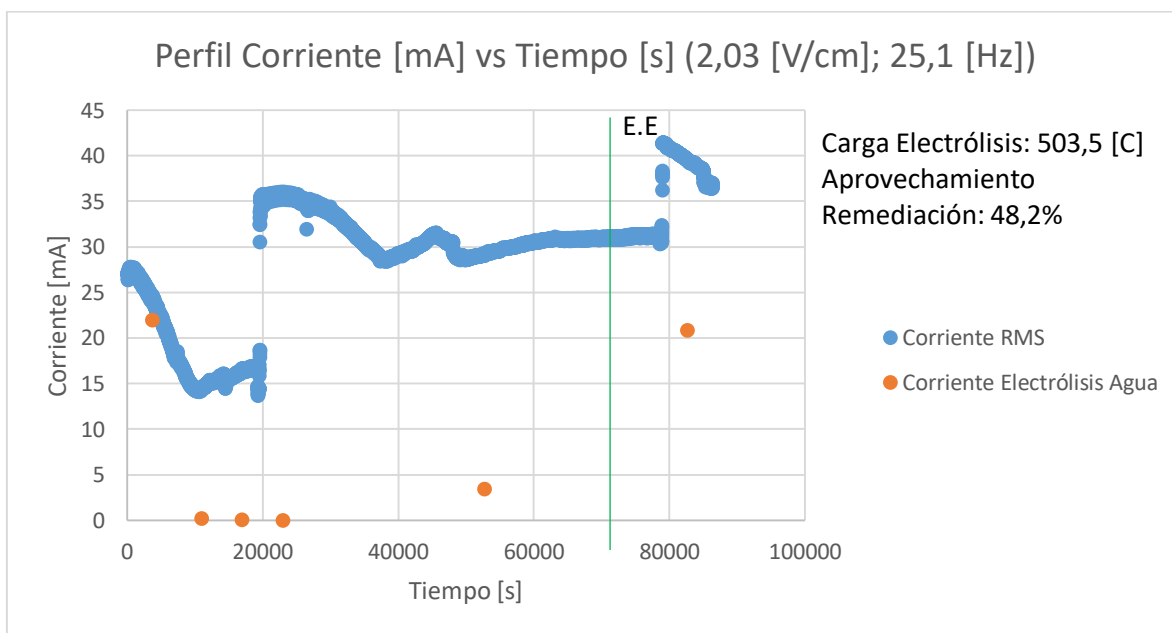


Ilustración 7.16. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 2,03 [V/cm], 25,1 [Hz]. Fuente: elaboración propia

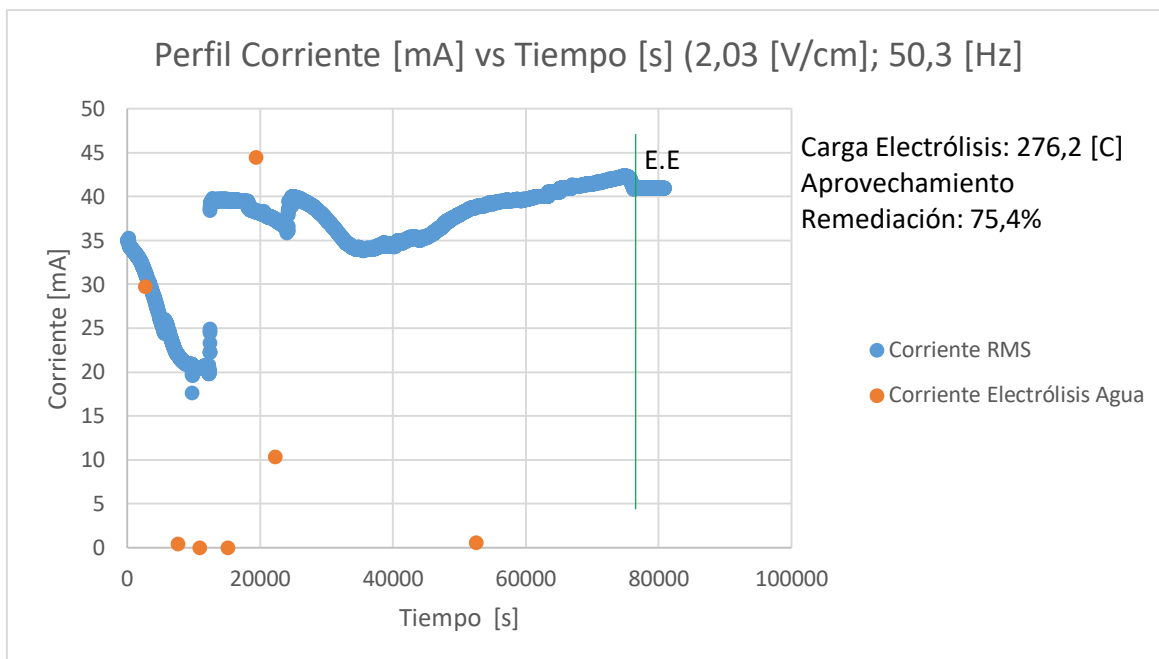


Ilustración 7.17. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 2,03 [V/cm], 50,3 [Hz]. Fuente: elaboración propia

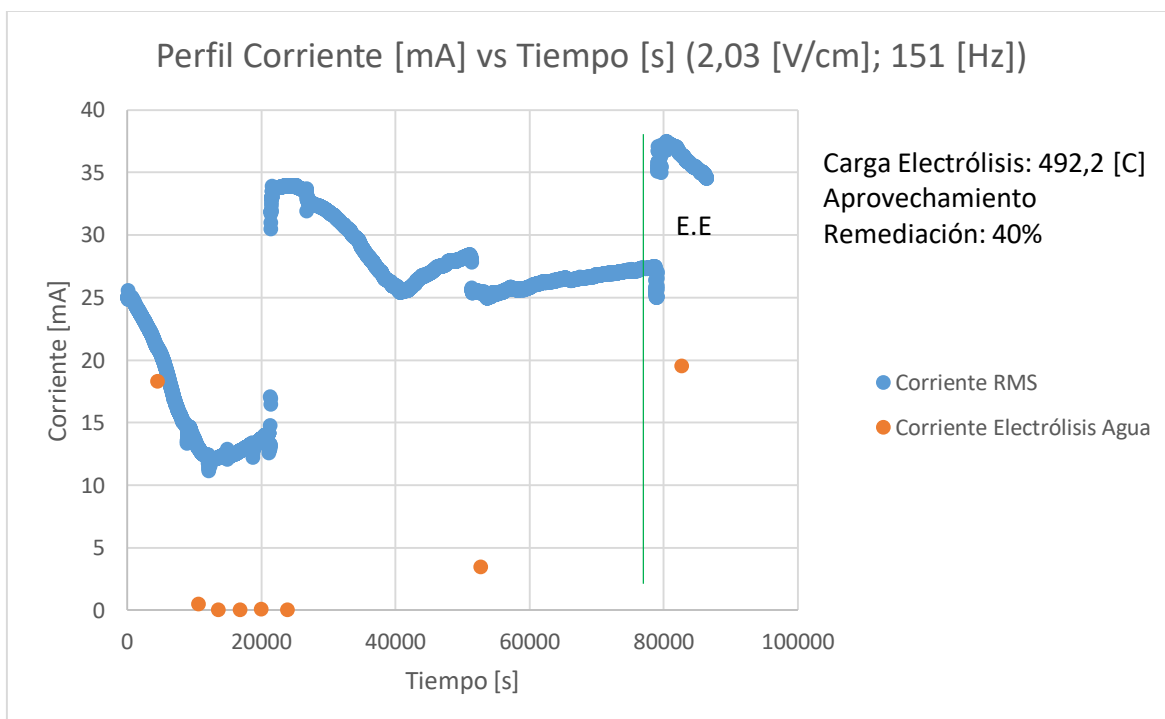


Ilustración 7.18. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 2,03 [V/cm], 151 [Hz]. Fuente: elaboración propia

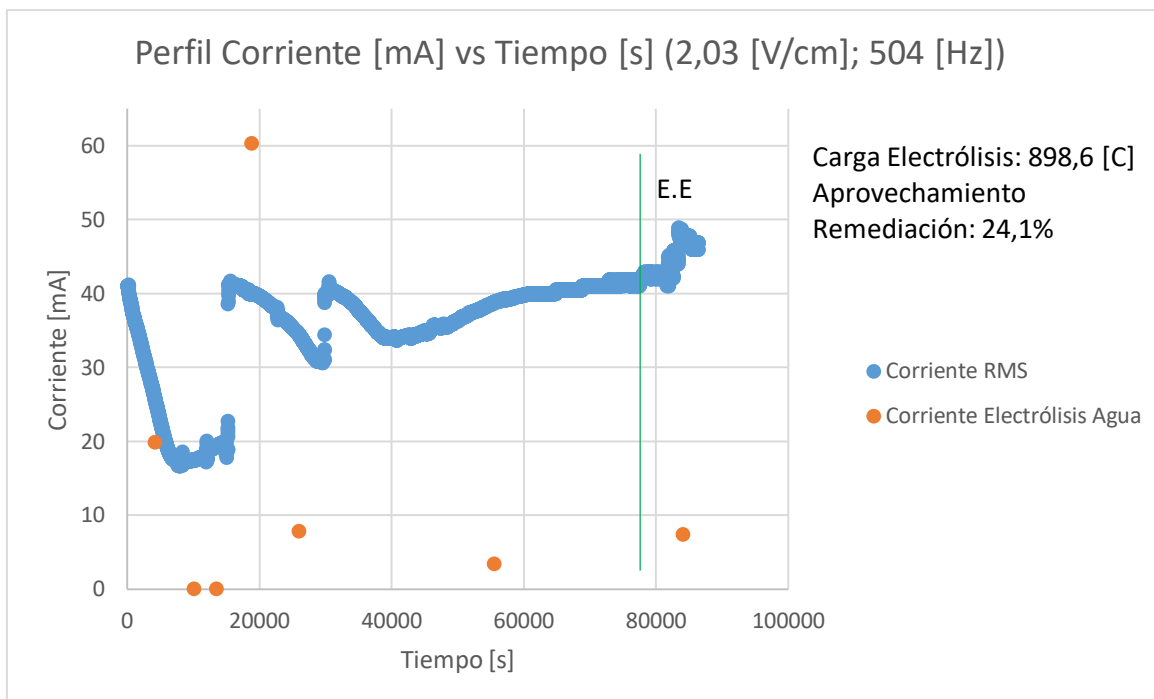


Ilustración 7.19. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 2,03 [V/cm], 504 [Hz].
Fuente: elaboración propia

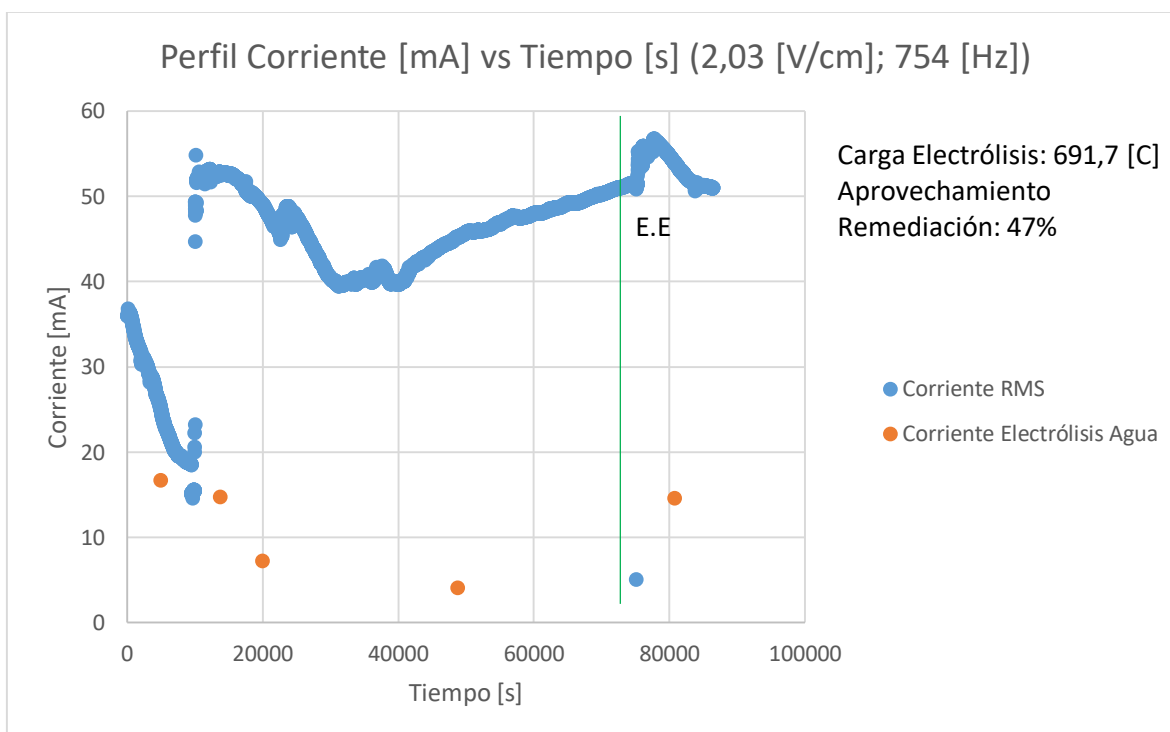


Ilustración 7.20. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 2,03 [V/cm], 754 [Hz].
Fuente: elaboración propia

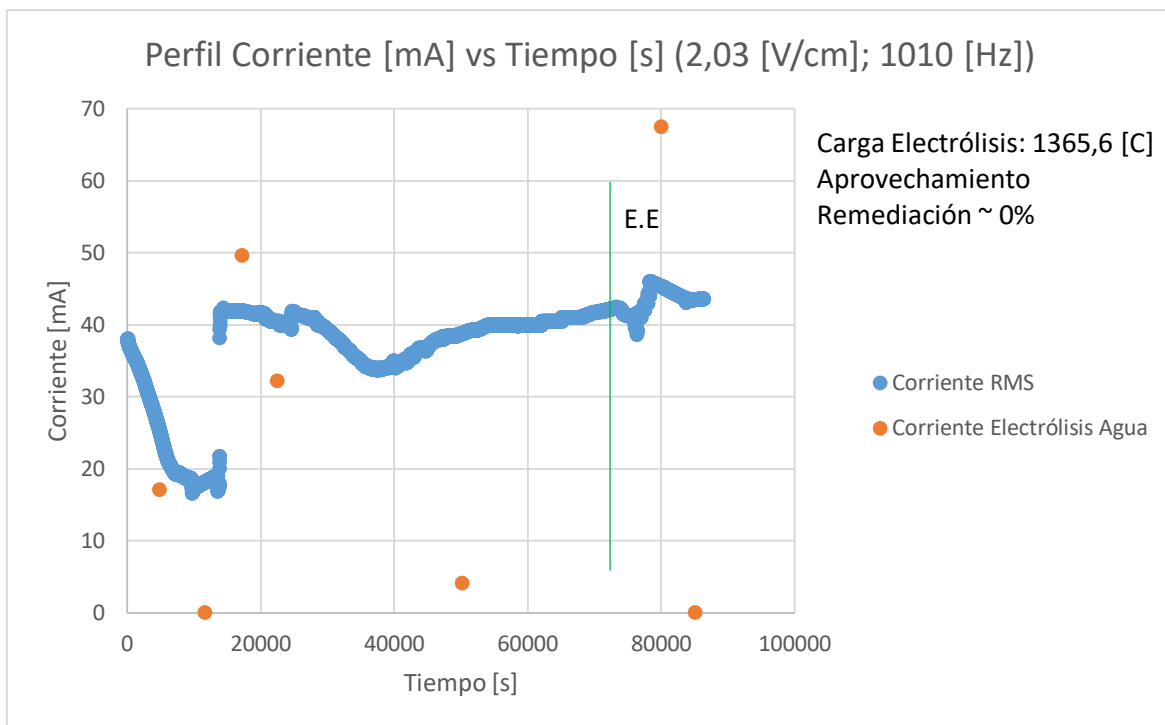


Ilustración 7.21. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 2,03 [V/cm], 1010 [Hz]. Fuente: elaboración propia

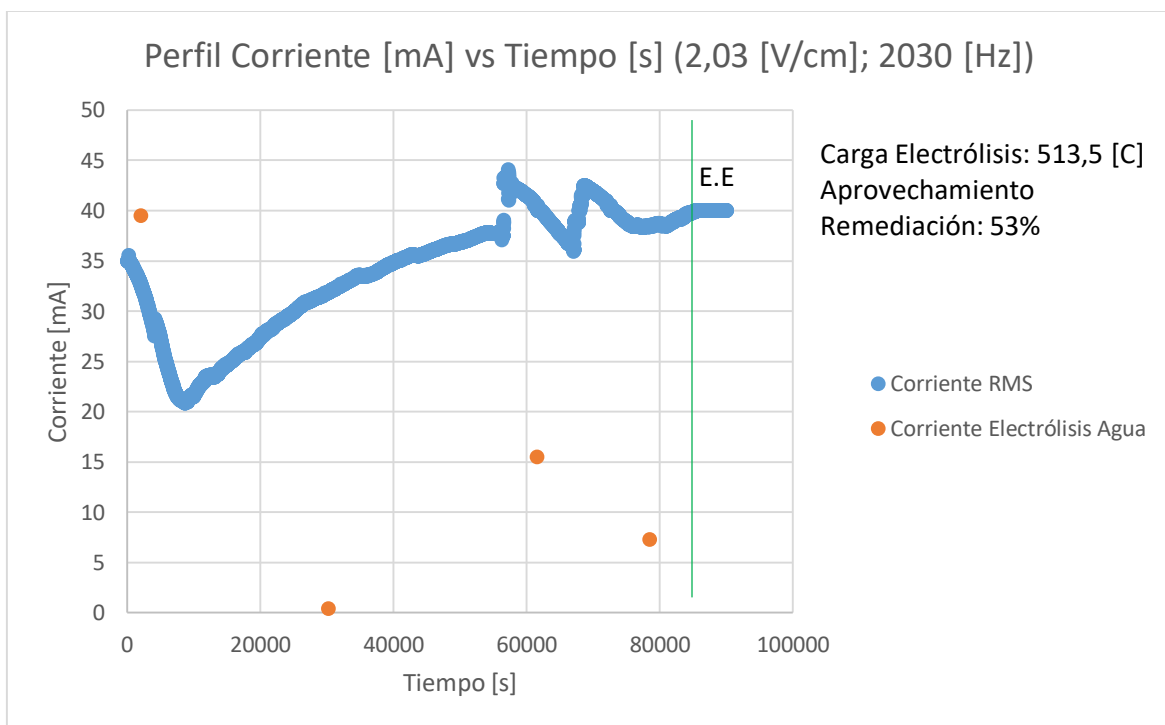


Ilustración 7.22. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 2,03 [V/cm], 2030 [Hz]. Fuente: elaboración propia

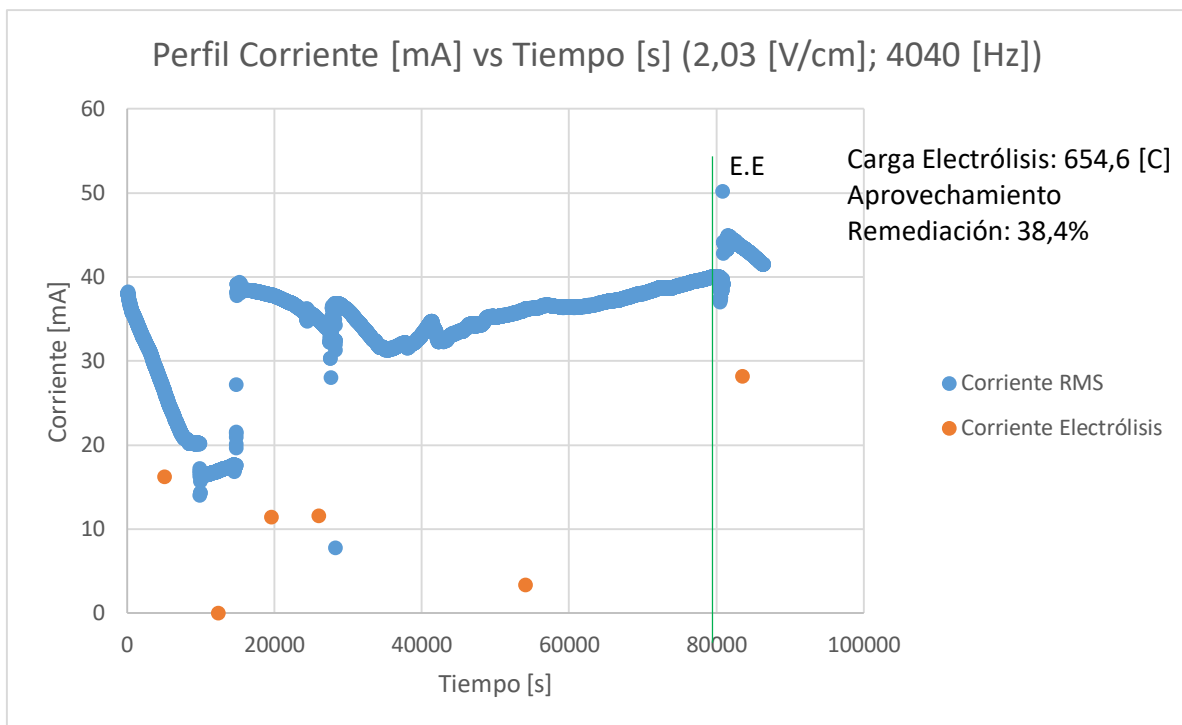


Ilustración 7.23. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 2,03 [V/cm], 4040 [Hz]. Fuente: elaboración propia

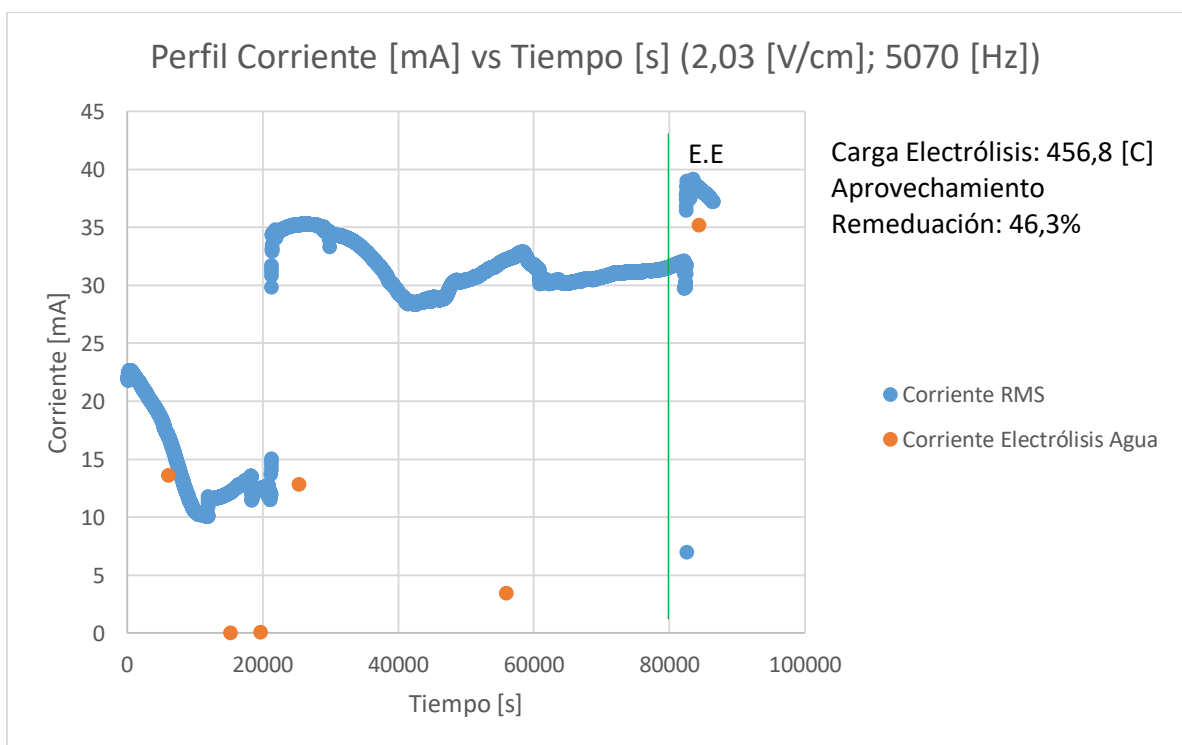
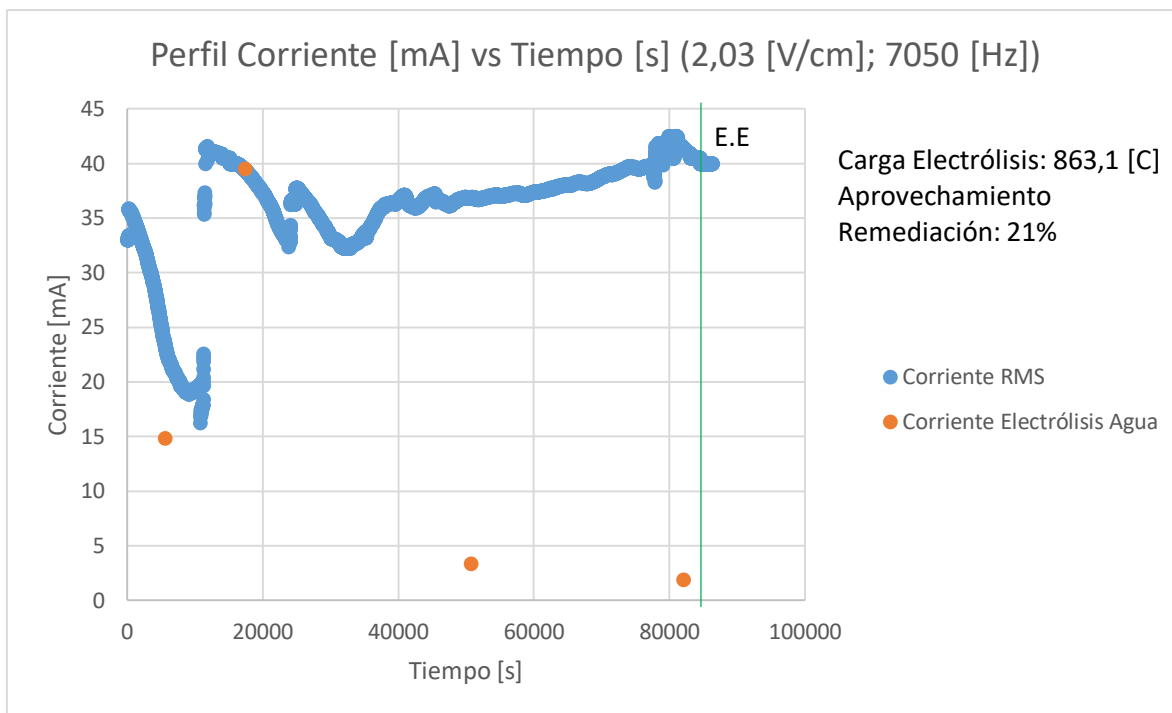


Ilustración 7.24. Perfiles de corriente RMS y corriente de electrólisis. 2,03 [V/cm], 5070 [Hz]. Fuente: elaboración propia



Ilustraci3n 7.25. Perfiles de corriente RMS y corriente de electr3lisis. 2,03 [V/cm], 7050 [Hz]. Fuente: elaboraci3n propia

El fen3meno de polarizaci3n de la celda no fue observado de una manera total y persistente, en ning3n caso, esto contando tambi3n las experiencias a voltaje continuo. Si bien durante las primeras horas las corrientes RMS disminu3an, al cabo de unas 2 a 4 [h] repuntaban y crec3an alcanzando valores mayores que los iniciales.

Es f3cil explicar el porqu3 se rompe el estado de polarizaci3n en las experiencias con se3al sinusoidal, esto es debido a que, como ya se estableci3, la inversi3n en la polaridad de la celda por breves instantes crea condiciones m3s uniformes en cuanto a pH y las dem3s concentraciones i3nicas a lo largo del compartimento de relave, llevando a retardar la creaci3n de un campo el3ctrico interno que contrarreste al externo aplicado. Pero por otra parte, pese a que en los experimentos a voltaje directo se tienden a acumular cationes en las cercan3as del c3todo y aniones en las del 3nodo, generando el campo el3ctrico interno planteado, existen otros efectos, el m3s importante el incremento de temperatura debido a la alta resistencia 3hmica del s3lido, que a su vez contribuye a una mayor conductividad de los iones en soluci3n. Sin embargo, los repuntes de corriente RMS durante el trabajo a se3al continua de 1,07 [V/cm] fue menor a los que se alcanzaron a voltaje mixto, comparando en t3rminos del mismo campo el3ctrico eficaz. En el caso directo, la corriente vari3 de un valor m3nimo de 9,3 [mA] a 23[mA] en estado estacionario – incremento de unas 2,5 veces - y para los campos sinusoidales las magnitudes alcanzaron alrededor de 30 [mA] en el estado estacionario – con incrementos de hasta 4,8 veces respecto a la corriente inicial, esto a las frecuencias bajas de unos 50 [Hz], ya que a frecuencias m3s altas dichos crecimientos

calculados tendían a ser similares en magnitud al caso del trabajo con voltaje directo, en especial después de los 7 [kHz] –. Por lo anterior, el efecto de añadir una señal alterna a baja frecuencia es más importante que el del aumento de la temperatura propio del proceso.

En cambio, cuando se trató el relave con un campo eléctrico continuo de 2,03 [V/cm], el repunte de una corriente RMS mínima a un estado estacionario fue tan significativo como los que ocurrían cuando se utilizaba una señal continuo-alterna de la misma magnitud (hasta cerca de los 50 [mA]), por lo que acá sí que no fue alcanzada a observar la polarización interna. Se presume que de alguna forma aumentar el campo eléctrico externo aplicado también puede romper dicho fenómeno ya que se generan corrientes más importantes.

El estado estacionario, representado en los gráficos a la derecha de las líneas verticales verdes simbolizadas con la abreviatura «E. E.», se logra a unas 47 [h] para los experimentos a un campo eléctrico eficaz de 1,07 [V/cm] y a unas 22 [h] para el campo eléctrico eficaz de 2,03 [V/cm].

Al discutir sobre la reacción de óxido-reducción del agua, se puede decir que en parte se trata de un proceso desfavorable, el cual, pese a que la generación de un frente ácido producido por él puede ser muy útil para la desorción y disolución de los metales, también desvía la corriente disponible para los fenómenos de transporte de cationes contaminantes, en una proporción que puede ser importante disminuyendo la eficiencia de la remediación en sí, además hay que considerar que no es tan necesaria la formación de ese perfil de bajo pH si se ha pre-tratado el relave contactándolo con una solución ácida para los mismos fines. Para el análisis se considerarán escasas pérdidas parásitas de corriente en la celda.

Al respecto sobre lo comentado en el párrafo anterior, primero observando los perfiles de corriente desviada a electrólisis de agua y la carga que se ha utilizado en esta reacción, contabilizada al final del proceso, de nuevo la adición de un voltaje alterno de baja frecuencia puede ser beneficiosa en comparación a la aplicación de una señal directa pura. Eso sí, los cálculos de corriente y de carga utilizadas en óxido-reducción del agua no son inequívocos, sino que solo una estimación aproximada ya que contienen importantes fuentes de error, como:

- La posiblemente insuficiente homogeneización del catolito previa a la medición de su pH
- Parte de los iones OH^- generados migran hacia el seno del relave en dirección hacia el ánodo, por otro lado, la cantidad de líquido en el cátodo no es constante debido a pérdidas que ocurren y que ya se han descrito
- El pH fue medido con tiras reactivas, las que cuentan con una resolución de tan sólo una unidad.
- La constante de ionización del agua se asumió como 14, valor que puede cambiar debido a una temperatura mayor a la normal de 25 [°C] y a la presencia de iones

competitivos como los que se forman con la disolución de CO_2 atmosférico en el agua destilada

Es por eso que en ocasiones se pudo obtener valores de corriente de electrólisis que superan al valor RMS instantáneo de la celda, a veces con creces tal como en los puntos indicados con flechas rojas ascendentes en los gráficos – no alcanzando a aparecer en éstos -, y también cargas de óxido-reducción de agua que sobrepasan la carga neta de todo el proceso de remediación.

Más detalladamente, se puede enfocar la atención bien en el perfil de corriente de electrólisis completo, o bien solamente luego de alcanzado el estado estacionario debido a que las mediciones poseen mayor estabilidad. Si a esto le agregamos considerar la carga utilizada en la óxido-reducción del agua y la consiguiente eficiencia de corriente para la remediación en sí, se puede deducir que, para campos eléctricos eficaces de $1,07 \text{ [V/cm]}$, el mejor aprovechamiento en el proceso se consigue al añadir una señal alterna de baja frecuencia, hasta unos 2 [kHz] , siendo más pobre en el caso continuo.

Con un análisis como el que se realizó para las experiencias a $1,07 \text{ [V/cm]}$, esta vez a los $2,03 \text{ [V/cm]}$, se ve que el uso de carga en remediación en el caso continuo es relativamente alto, y que no mejora sustancialmente al sumar una onda alterna si no que se mantiene similar, se puede apreciar lo mismo al centrar el enfoque sólo en las corrientes en el estado estacionario.

Comparando ambas experiencias continuas, el aprovechamiento de carga en la remediación en sí demuestra triplicarse cuando se duplica el campo eléctrico.

7.3. Obtención de Funciones de Transferencia Experimentales

Los valores experimentales para las ganancias a cada una de las frecuencias se calcularon en base a las cargas netas y totales que fueron medidas – véase el método en el apéndice B –, y se muestran en la tabla 7.2 todos aquellos puntos que resultaron correlacionados en una curva.

Tabla 7.2. Ganancias de la señal continua experimental, para cada frecuencia. Fuente: elaboración propia.

Campo Eléctrico [V/cm]	Frecuencia [Hz]	Ganancia Señal Continua
1,07	50	0,70875
	523	0,67
	1000	0,685
	2000	0,67125
	2500	0,66375
	3990	0,6375
	6010	0,65875
	7030	0,62875
	9710	0,63375
2,07	25,1	0,741
	50,4	0,722
	151	0,702
	504	0,729
	1010	0,677
	2030	0,67
	5070	0,671
	7050	0,665

A continuación se procura ajustar los datos a la función de transferencia obtenida en la sección 4.1, realizando iteración con el método de los mínimos cuadrados para casos no lineales en un *software* matemático – MATLAB® -, utilizando como parámetros de partida los mismos órdenes de magnitud predichos en el ítem 4.1 para α_0 , ω_0 y Q_0 . El modelo de ajuste y los datos experimentales son graficados en las figuras 7.26 y 7.27

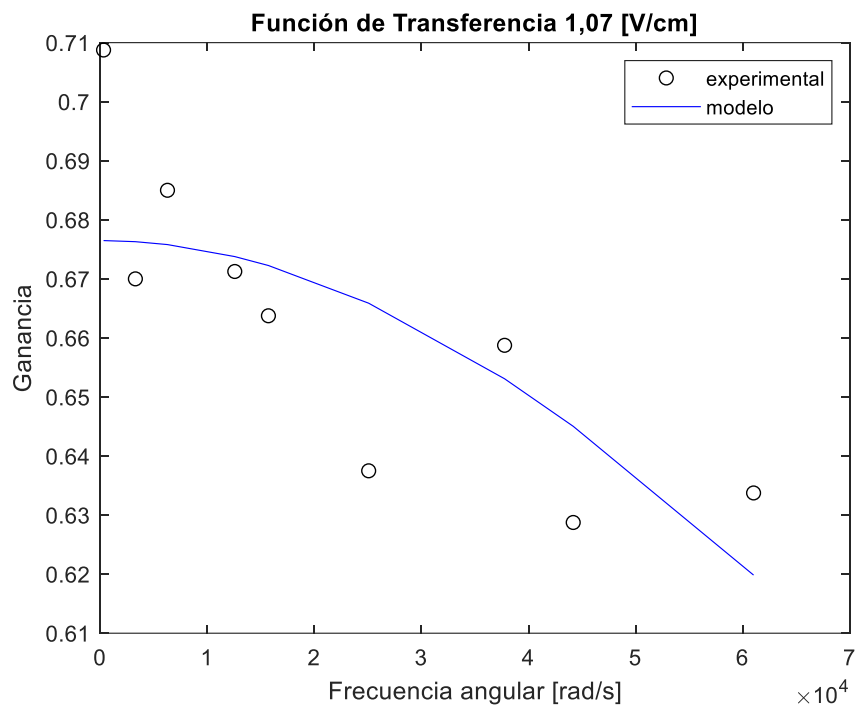


Ilustración 7.26. Gráfico de la función de transferencia experimental obtenida a 1,07 [V/cm].
Fuente: elaboración propia

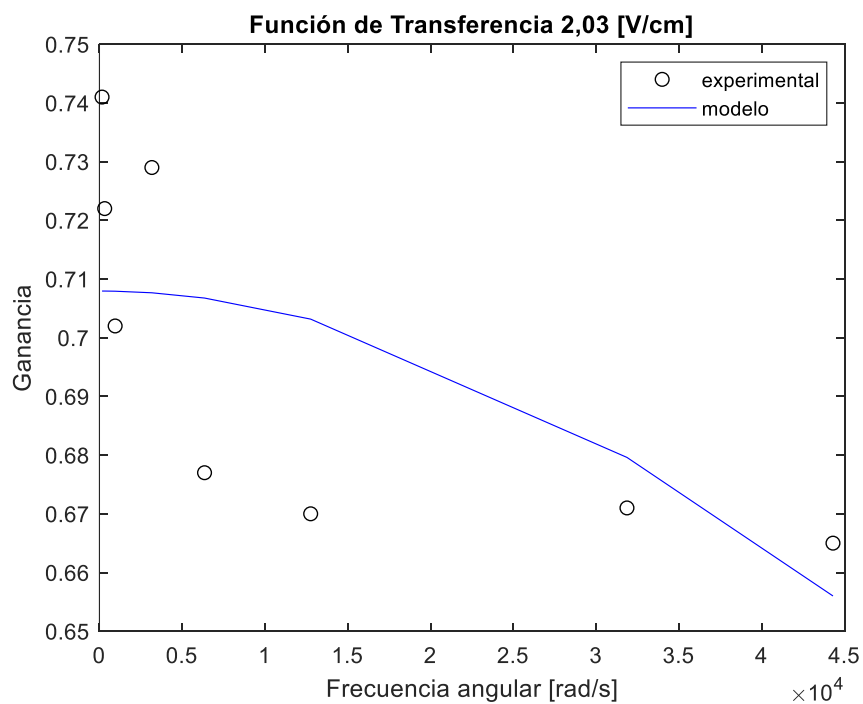


Ilustración 7.27. Gráfico de la función de transferencia experimental obtenida a 2,03 [V/cm].
Fuente: elaboración propia

Mientras que los parámetros finales arrojados por el modelo matemático de ajuste se expresan en la tabla 7.3

Tabla 7.3. Parámetros arrojados por modelo de ajuste de mínimos cuadrados para la función de transferencia. Fuente: elaboración propia

Campo Eléctrico [V/cm]	1,07	2,03	Valores promedio
α_0	0,6765	0,708	0,69
ω_0 [rad/s]	3,316E+05	1,353E+06	8,42E+05
f_0 [kHz]	52,8	215,3	134,1
$\sim Q_0$	0,4222	0,0807	0,25
Residuo mínimos cuadrados	0,0025	0,0039	

Se aprecia, según el menor residuo de la sumatoria de mínimos cuadrados, que el mejor ajuste de datos experimentales, tanto al modelo como a la función de transferencia teórica, ocurre con el campo eléctrico de 1,07 [V/cm], además que cuando el campo eléctrico es de 2,03 [V/cm], el valor aproximado del factor de calidad se aleja bastante de 0,3 como se pronosticó en la sección 4.1. Razones atribuibles a lo anterior pueden ser que los diversos equipos estén mejor calibrados a las corrientes y voltajes correspondientes a un bajo gradiente como lo son 1,07 [V/cm], y también la utilización del doble del tiempo experimental, pese a que la remediación en este caso ocurra más lenta – según lo observado en los perfiles de corriente RMS –.

En cuanto a los valores ajustados del factor α_0 y de la frecuencia de corte, se puede decir que los primeros son prácticamente iguales en ambos casos, promediando 0,69; y que se puede asumir razonablemente que ambas frecuencias de corte se acercan bastante al orden de magnitud predicho de 10^6 [rad/s].

Todo lo anterior conlleva a una favorable validación de la configuración de circuito RLC hipotetizado en el capítulo 2 recabando teoría de la literatura, tanto en su impedancia de respuesta como en la de excitación, y que los órdenes de magnitud para cada uno de los elementos están bien estimados. Cabe recordar, eso sí, que muchas de las impedancias individuales varían a través del tiempo e incluso con la frecuencia aplicada, ya que:

- Las capacitancias de doble capa se obtienen en base a la longitud de Debye formada en las interfaces sólido-líquido – en el caso de $C_{ddl,k}$ – y líquido-gas – para C_e -. Dicha dimensión depende fuertemente de la concentración iónica en el electrolito de referencia, el cual varía mucho a través del tiempo y la posición dentro de la celda en la pulpa de relave, donde para el cálculo se asume solamente la molaridad inicial de la solución de ácido sulfúrico agregada. El contenido iónico también es muy variable en el catolito y en el anolito debido a los movimientos de electromigración y a la generación de aniones OH^- en el primero y de protones en el segundo, donde también se utiliza la concentración inicial de los electrolitos corregidos con gotas de solución

de ácido sulfúrico hasta pH 2. El largo de Debye también depende de la temperatura del electrolito, la cual va variando al aumento a medida que pasa la corriente – se escoge un promedio de temperatura del orden de los 300 [K] -.

- Todo valor de conductividad eléctrica – inverso multiplicativo de la resistividad – depende de la temperatura y de la naturaleza y concentración iónica del material. Es necesario recordar que la composición química del relave cambia con la remediación propiamente tal. Algo similar es lo que ocurre con las permisividades – constantes dieléctricas – de cada material. Se usaron conductividades y permisividades en sus valores normales a 25 [°C].
- La fórmula de la resistencia a la transferencia de carga tiene entre sus variables la temperatura y la corriente que pasa por la interfase, y como se pudo ver el perfil RMS cambia a través del tiempo de experimentación.

Por lo tanto, prácticamente todos los elementos del circuito tienen impedancias que varían en mayor o menor medida a medida que transcurre el tiempo de remediación, y por ello es que además se dan las diferencias entre datos experimentales, curva de ajuste por mínimos cuadrados y valores teóricos de los parámetros. Por lo que sólo se está hablando de parámetros promedio durante las 48 o 24 [h], según sea el caso.

7.4. Consumo Energético

Una consideración importante asociada a la eficiencia del proceso es el consumo energético que conlleva, donde claramente se espera minimizar su valor. Como se explicó en el ítem 2.7.4, se debe cuantificar en términos del flujo absoluto de las cargas del sistema, es decir, realizar el cálculo a partir de la carga total. Por otra parte, con el fin de comparar las experiencias a ambos campos utilizados, en cada uno de los cuales se efectuaron a distintas duraciones de experimentación, es que se expresarán las potencias promedio específicas durante las 48 o 24 [h] transcurridas según corresponda.

Tabla 7.4. Potencias específicas consumidas en remediación – promediadas en tiempo -.
Fuente: elaboración propia

Voltaje Aplicado [V]	Duración [s]	Frecuencia [Hz]	Carga Total [C]	Potencia Específica [kW/ton]
10,7	172800	0	3203,7	0,265
	172800	50	3019,5	0,249
	172800	523	3396,3	0,280
	172800	1000	3259,3	0,269
	172800	2000	3348,1	0,276
	172800	2500	3415,7	0,282
	172800	3990	3350,5	0,277
	165348	6010	3016,0	0,260
	172800	7030	3211,6	0,265
	172800	9710	3492,9	0,288
		Promedio a Señal Mixta		0,272
20,3	86400	0	3607,8	1,130
	86400	25,1	2179,2	0,683
	81000	50,4	3093,9	1,034
	86400	151	2312,3	0,724
	86400	504	3239,4	1,015
	86400	1010	3356,6	1,052
	90000	2030	3206,6	0,964
	86400	5070	2489,4	0,780
	86400	7050	3226,0	1,011
		Promedio a Señal Mixta		0,908

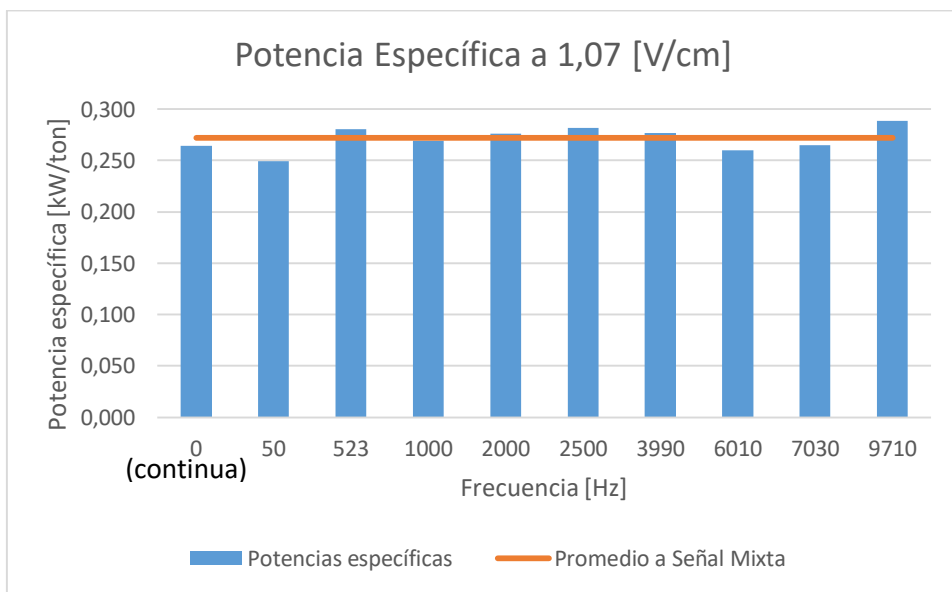


Ilustración 7.28. Potencias específicas consumidas a 1,07 [V/cm]. Fuente: elaboración propia.

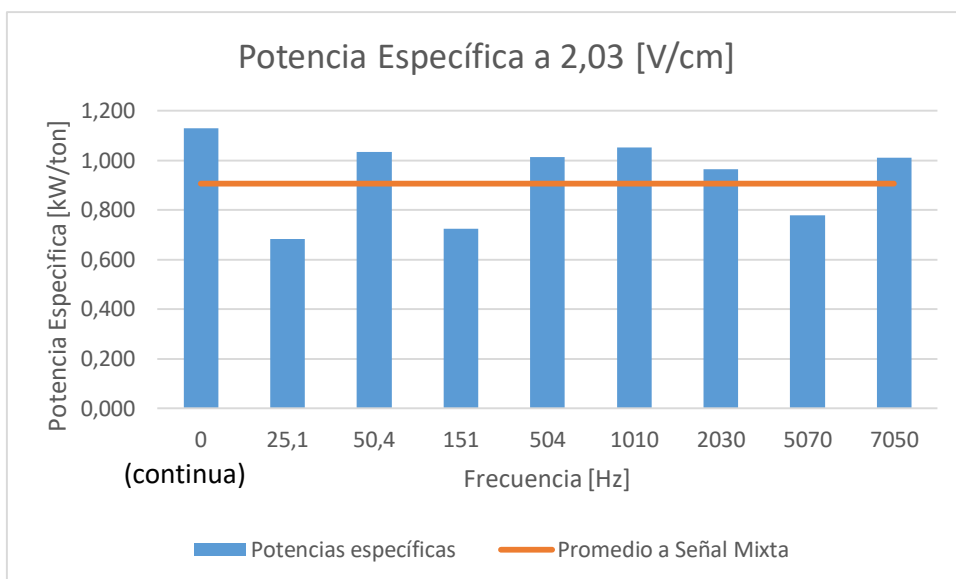


Ilustración 7.29. Potencias específicas consumidas a 2,03 [V/cm]. Fuente: elaboración propia.

Lo primero que asalta a la atención es que cuando se utiliza señal mixta continuo-alterna, para cada uno de los voltajes aplicados, la tendencia a la minimización de la potencia suministrada dependiendo de la frecuencia no es del todo clara, aunque parece sugerir una leve optimización por debajo de los 500 [Hz] – se debe tener en mente que por motivos de mantener la correcta calibración de los equipos se experimentó muy por debajo de la frecuencia de corte -. Más bien, se pueden incluso expresar valores promedio de potencias bajo los voltajes mixtos para todas las frecuencias utilizadas, en el caso del uso de campo eléctrico de 1,07 [V/cm] esta media es prácticamente idéntica al valor consumido cuando se aplica una señal directa pura, sin embargo, esto no es así para cuando se utiliza un gradiente de 2,03 [V/cm], donde el promedio disminuye notablemente respecto de la cifra que se da con el voltaje netamente continuo. Por ello, rememorando el hecho que se ha demostrado en trabajos anteriores que la eficiencia de la remoción de contaminantes incluso se triplica añadiendo una señal alterna de baja frecuencia, se puede expresar que la eficacia en cuanto a términos energéticos del proceso también es mucho mejor bajo la combinación de ondas.

Lo último que se puede apreciar es que, ahora cotejando entre ambos valores de campo eléctrico, la potencia suministrada promedio para señales mixtas se triplica cuando se multiplica al doble el campo eléctrico, sin embargo las corrientes RMS cuando se trabaja a un gradiente de 2,03 [V/cm] comparadas con las que transitan cuando se aplican 1,07 [V/cm] parecen apenas duplicarse, por lo cual, de todos modos utilizar el menor campo es más óptimo, en más de 1,5 veces, en cuanto a consumo energético, aunque los procesos de remediación tarden un poco más y se deba aumentar la duración del tratamiento.

Capítulo 8 . CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

=====

- Dado que es conveniente afinar la granulometría del relave hasta llevarlo a un carácter más cercano al de los limos para la aplicabilidad de la remediación electrocinética, siendo necesaria la molienda, y aun así después de ello se puede seguir presentando una permeabilidad nada despreciable del sólido, es recomendable que todo el proceso para estos pasivos mineros sea llevado a cabo en modalidad *ex situ*, en celdas industriales destinadas para tal fin
- El circuito eléctrico que fue hipotetizado gracias a información recolectada de la literatura, pudo ser validado satisfactoriamente con los datos experimentales de ganancia versus frecuencia obtenidos, tratándose de un filtro de paso bajo parcial de segundo orden cuyo máximo es de 0,69 y cuya frecuencia de corte entre las señales pasantes y las atenuadas es de una magnitud de $8,4 \cdot 10^5$ [rad/s]
- Observando los perfiles de corriente RMS arrojados en cada experiencia, no se aprecia polarización total, ni en el caso del uso de señal directa pura ni cuando se utiliza un voltaje mixto. Sin embargo, cuando se usó el gradiente de 1,07 [V/cm], el repunte que se observa desde una corriente mínima hasta la del estado estacionario, es menor cuando se trabaja a continua pura a cuando se utiliza una combinación continuo-alterna.
- El aprovechamiento de corriente en la remediación de contaminantes en sí, sin que se desvíe hacia la electrólisis del agua, aumenta al triple si se duplica el campo eléctrico continuo. Usando un gradiente de aproximadamente 1 [V/cm], la utilización en descontaminación aumenta considerablemente si a la señal continua se le añade una alterna de baja frecuencia, esto es, < 2 [kHz], pero luego cae a valores muy pobres cuando se sobrepasa dicha frecuencia. Cuando el gradiente es de unos 2 [V/cm] en cambio, la adición de una señal alterna a la continua no mejora significativamente la eficacia de la remediación de las sustancias problemáticas, pero nuevamente se ve que es más favorable utilizar frecuencias que no sobrepasen el orden de magnitud de unos pocos [kHz]
- En cuanto a eficiencia energética, se puede mencionar que ésta mejora al adicionar una señal alterna a la directa, sea cual sea la magnitud del campo eléctrico aplicado. Respecto a la frecuencia a utilizar, no es muy clara la tendencia, pero se ve una leve minimización a valores inferiores a los 500 [Hz], esto para ambos gradientes de voltaje experimentados. Por otra parte, se aprecia que la potencia específica consumida por la celda se triplica al duplicar el campo eléctrico, sin embargo los perfiles de corriente no llegan siquiera a doblar sus valores, lo cual indica que es mayor la eficiencia a menor gradiente utilizado.
- Los puntos anteriores expresan que
 - Las eficiencias del proceso de remediación electrocinética, en cuanto a remoción de contaminantes y a consumo energético, mejoran considerablemente combinando una señal alterna junto con una continua, de

modo que la amplitud de la primera sea mayor que la magnitud de la segunda y así la polaridad de la celda se invierta por breves instantes creando mayor uniformidad en las condiciones, lo que retarda la posible polarización interna. Sin embargo, contrario a lo que se tendería a pensar desde el punto de vista de operaciones unitarias y sin conocimientos de los fundamentos de la electrónica, una mayor frecuencia del voltaje no implica una mayor eficacia de la operación, por el contrario ésta disminuye en términos netos, pudiendo no alcanzarse las remociones objetivo a un tiempo determinado, incurriendo a la vez en grandes e inútiles gastos de energía

- Por todo ello y según los resultados de la presente investigación, para la operación se sugiere la aplicación de un campo eléctrico continuo-alterno de 1 [V/cm] a frecuencias inferiores a los 500 [Hz].
- Para los siguientes estudios se recomienda:
 - Conseguir tanto fuentes de poder como equipos de medición que puedan mantenerse calibrados al menos hasta la frecuencia de corte pronosticada - ~100 [kHz] - y realizar experiencias cercanas a dicho valor
 - Estudiar más a fondo los efectos de la temperatura y las variaciones de conductividad tanto en la pulpa como en los electrolitos de los compartimentos laterales.
 - Con el fin de revalidar la configuración teórica del circuito equivalente de la celda, y de este modo corroborar la formación de un filtro de paso bajo parcial, se sugiere realizar los ensayos denominados «espectroscopía de impedancia electroquímica», abordando profundamente este tema [31]

REFERENCIAS

=====

- [1] Ministerio de Minería. Gobierno de Chile. «Historia de la Minería en Chile».
- [2] SERNAGEOMIN. «Anuario de la Minería de Chile 2017».
- [3] COCHILCO. «Anuario de Estadísticas del Cobre y Otros Minerales. 1998-2017»
- [4] Banco Central de Chile
- [5] CODELCO. Portal «Codelco Educa»
- [6] Gerald V. Jer-gensen II (1999) «Copper Leaching, Solvent Extraction, and Electrowinning Technology». International Journal of Surface Mining, Reclamation and Environment.
- [7] Natalia Petrovskaya Ph D (2007) «Fundamentals of the Theory of Flotation»
- [8] SERNAGEOMIN. Portal del «Departamento de Depósitos de Relaves»
- [9] Biblioteca del Congreso Nacional de Chile. Portal «Ley Chile»
- [10] CONSORCIO JRI Ingeniería & EcoMetales Limited (2018)
- [11] Irene Ortiz B, Juana Sanz G, Miriam Dorado V, Susana Villar F (2007) «Técnicas de Recuperación de Suelos Contaminados». Informes de Vigilancia Tecnológica. Universidad de Alcalá y Madri+D
- [12] Sasmita Sahoo, Bala Ramudu Paramkusam, R.K. Srivastava. (2009) «Development of a Model for Electrokinetic Study». Indian Geotechnical Society
- [13] F. García Herruzo, J.M. Rodríguez Maroto, R.A. García Delgado, C. Gómez Lahoz, C. Vereda Alonso. (2000) «Limpieza de Suelos por Electrodescontaminación». Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Málaga
- [14] Vidhya Ramalingam (2013). «Electrokinetic Remediation». Department of Civil and Environmental Engineering. University of Michigan
- [15] A. Ulloa, F. Parada, J.C. Carrasco, M Sánchez (2009) «Valoración de Pasivos Mineros: Caso Relaves». Revista Nueva Minería y Energía, Vol Septiembre 2009, pp 78-79.
- [16] Krishna R. Reddy, Claudio Cameselle (2009). «Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater». John Wiley & Sons Inc Publication
- [17] Ashraf Z. Al-Hamdan, Krishna R. Reddy (2008). «Electrokinetic Remediation Modeling Incorporating Geochemical Effects». Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, Vol January 2008, pp 91-105

- [18] New México State University (2017). Lesson 14. Physical Chemistry Laboratory
- [19] David de la Rosa P, María Teutli L, Marta Ramírez I. (2007). «Electrorremediación de Suelos Contaminados, una Revisión Técnica para su Aplicación en Campo». Revista Internacional de Remediación Ambiental. Vol n° 23, pp 129-138
- [20] US EPA. (1980). «Control and Treatment Technology for the Metal Finishing Industry. Sulfide Precipitation». Industrial Environmental Research Laboratory, Cincinnati
- [21] Andrea Lazo A. (2004) «Electrorremediación de Relaves». Memoria para optar al Título de Ingeniero Civil Químico y al Grado de Magister en Ingeniería Química con Mención en Medio Ambiente. Universidad Técnica Federico Santa María
- [22] José Riquelme Z. (2010) «Remediación Electrodialítica de Relaves Mineros Empleando Campos Eléctricos de Alta Intensidad». Memoria para optar al Título de Ingeniero Civil Químico y de Ingeniero Ambiental. Universidad Técnica Federico Santa María
- [23] E.M. Córdoba. (2008). «Leaching of Calchopyrite with Ferric Ion. Part I: General Aspects». Hydrometallurgy, Vol 93, pp 88-96
- [24] Omara Monárdez G. (2012). «Remediación Electrocinética con Campo Eléctrico Variable Empleando Pulsos». Memoria para optar al Título de Ingeniero Civil Ambiental y al Grado de Magister en Ciencias de la Ingeniería Química. Universidad Técnica Federico Santa María.
- [25] Catalina González M. (2009). «Remediación Electrodialítica de Suelos Contaminados con Metales Pesados». Memoria para optar al Título de Ingeniero Ambiental. Universidad Técnica Federico Santa María.
- [26] Carlos Jorquera G. (2013). «Remediación Electrocinética de Residuos Mineros Empleando Electrodoes Bipolares y Campo Eléctrico Variable». Memoria para optar al Título de Ingeniero Civil Químico. Universidad Técnica Federico Santa María.
- [27] Luis Cubillos M. (2006). «Uso de Electrodoes Bipolares en la Remediación Electrodialítica de Relaves Mineros». Memoria para optar al Título de Ingeniero Civil Químico. Universidad Técnica Federico Santa María.
- [28] Paula Guerra P. (2007). «Remediación Electrodialítica de Pulpas de Relave». Tesis para optar al Título de Ingeniero Civil Químico y al Grado de Magister en Ciencias de la Ingeniería Química. Universidad Técnica Federico Santa María.
- [29] Raymond A. Serway, Robert J. Beichner (2001). «Física Para Ciencias e Ingeniería. Tomo II». 5° Edición. Editorial McGraw Hill.
- [30] Antonio González (2012). Física Aplicada III. Departamento de Física Aplicada. Universidad de Sevilla
- [31] Gamry Instruments® (2018). «Physical Electrochemistry & Equivalent Circuit Elements. Part 2». Recursos del portal web.

- [32] B. E. Conway (1999). «Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications». Ed Springer
- [33] Zbigniew Stojek (2010). «The Electrical Double Layer and Its Structure». Electroanalytical Methods, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Vol 9 2010, pp 3-9
- [34] Bharat Venkata Tadikonda, Asuri Sridharan (2015). «A Critical Appraisal of Debye Length in Clay-Electrolyte Systems» Clays and Clay Minerals, Vol. 63, No° 1, pp 43–50
- [35] W.B. Russel, D.A. Saville, W.R. Schowalter (1989). «Colloidal Dispersions». Cambridge University Press.
- [36] W.M. Haynes (2014). «Handbook of Chemistry and Physics». CRC Press
- [37] James W. Nilson, Susan A. Riedel (2005). «Circuitos Eléctricos». 7° Edición. Editorial Pearson
- [38] Alejandro Serna González, Lucas Blandón Naranjo, Jorge A. Hoyos, Mario V. Vázquez. «Electrokinetics as an Alternative for Soil and Compost Characterization». Electrokinetics Across Disciplines and Continents, Springer. Pp 161-171
- [39] T. Malkow, A. Pilenga, G. Tsotridis (2018). «EU Harmonised Test Procedure: Electrochemical Impedance Spectroscopy for Water Electrolysis Cells» Joint Research Center Validated Methods, Reference Methods and Measurements Report, European Commission.
- [40] Michal Mariassy, Petra Spitzer, Kenneth W. Pratt (2009). «Major Applications of Electrochemical Techniques at National Metrology Institutes». Metrología. Vol 6, pp 199-213
- [41] G.G Archer, P Wang (1990) «The Dielectric Constant of Water and Debye-Hückel Limiting Law Slopes» Journal of Physical and Chemical Reference Data. Vol 19 (2), pp 371–411
- [42] G.Moortgat, N.Vancaster, V.Vandeneede, F.Cambier. (1996). «The Characterisation of Clays Slurries using Polarisation Resistance Measurements». QULIII'L'CI '94, Castellon Spain.
- [43] Lenntech (2012) «Water Conductivity»
- [44] EXW Foxboro, Massachusetts (1999.) «Conductivity Ordering Guide»
- [45] L.R. Rossner, F.M. Rons (1992). «Reclamation of Mine Tailings». Advances in Soil Science, Springer-Verlag New York Inc, Vol 17, pp 311-350.
- [46] Josef Cihlor, Fowwox T. Ulaby (1974). «Dielectric Properties of Soils as a Function of Moisture Content». Remote Sensing Laboratory, The University of Kansas

- [47] Esam A. Gomaa, Radwa T. Rashad (2018). «Thermodynamic Parameters for Solvation of Copper Sulfate in Ethanol-Water Mixed Solvent at Different Temperatures». Asian Journal of Nanoscience and Materials. Vol 1, pp 81-89
- [48] US Army Environmental Center (2000). «In-Situ Electrokinetic Remediation of Metal Contaminated Soils Technology Status Report». Report Number: SFIM-AEC-ET-CR-99022
- [49] James W. Nilson, Susan A. Riedel (2005). «Circuitos Eléctricos». 7° Edición. Editorial Pearson
- [50] Adrian Rojo, Henrik K. Hansen, Omara Monárdez, Carlos Jorquera, Paulina Santis. (2017). «Electrical Behaviour of Copper Mine Tailings During EKR with Modified Electric Fields». Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. Vol 98, Tema 3, pp 304-309
- [51] Victor Lamas L (2009). «Electro Remediación de Relaves: Estudio Comparativo de la Eficiencia de Remoción de Cobre en Dos Relaves de Diferentes Edades» Memoria para optar al Título de Ingeniero Civil Ambiental e Ingeniero Ambiental. Universidad Técnica Federico Santa María.
- [52] Dante Bosch (2009). «Identificación y Clasificación de Suelos». Geotecnia, Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional del Nordeste, República Argentina.

Anexo A. PROCEDIMIENTOS COMPLEMENTARIOS

A.1 Medición de pH del Relave

SW-846 Method 9045, US EPA

El relave a caracterizar corresponde a una muestra del tipo no-calcárea

- En un vaso precipitado de 50 [ml] o de 100 [ml], pesar 20 [g] de muestra seca
- Adicionar 20 [ml] de agua destilada tipo II
- Agitar durante 30 [min], o revolver con una varilla de vidrio varias veces en ese mismo período
- Dejar sedimentar por 1[h]
- Medir el pH del sobrenadante con el pH-metro, registrar este valor y la temperatura

A.2 Determinación de Cobre Soluble

- Pesar 5 [g] de relave seco
- Depositar la muestra en un matraz Erlenmeyer de 250 [ml] con tapa
- Añadir 50 [ml] de H_2SO_4 al 5% V/V y tapar el matraz
- Agitar durante 30 [min]
- Filtrar al vacío con papel de 0,45 [μm]
- Transferir el líquido filtrado a un matraz aforado de 100 [ml]
- Agregar 10 [ml] de HCl concentrado
- Aforar con agua destilada
- Tomar una muestra de solución para llevarla al equipo de absorción atómica y leer la concentración de cobre
- Realizar en cuadruplicado

A.3 Determinación de Cobre Total

- Pesar 1 [g] de relave seco
- Colocar la muestra en frasco de vidrio para autoclave
- Agregar 10 [ml] de agua destilada
- Agregar 10 [ml] de HNO_3 concentrado y tapar frasco
- Realizar digestión en autoclave, a 120 [$^{\circ}\text{C}$] y 200 [kPa], por 1 [h]
- Dejar enfriar
- Filtrar al vacío con papel de 0,45 [μm]

- Transferir el líquido a un matraz aforado de 100 [ml]
- Aforar con agua destilada
- Tomar una muestra de solución para llevarla al equipo de absorción atómica y leer la concentración de cobre
- Realizar en cuadruplicado

A.4 Distribución de Tamaño de Partículas

- Pesar 50 [g] de muestra del relave seco y previamente molido a un tamaño < 212 [μm]
- Escoger 9 tamices de 3 [in] de diámetro, en que el mayor tenga una apertura de 212 [μm]
- Ordenar los tamices por tamaño de modo que el de malla más fina se ubique más abajo, y el de apertura más gruesa más arriba, con la respectiva tapa y fondo
- Cargar la torre de tamices con la muestra
- Operar el agitador con los tamices
- Retirar cuidadosamente el material que queda sobre cada tamiz y sobre el fondo, pesar cada una de las porciones y registrar las mediciones
- Realizar en triplicado

A.5 Procedimiento Culombimétrico

- Preparar solución electrolítica de 500 [ml] de CuSO_4 0,5 [M] y H_2SO_4 0,05 [M], mediante el uso de un matraz aforado
- Transferir solución a un vaso precipitado de 500 [ml]. Marcar nivel de llenado
- Pesar el ánodo y el cátodo de cobre, previamente lavados, ambientados y secados. Registrar masas iniciales
- Atar las placas a los extremos libres de los cables en el sitio del circuito que les corresponde, en serie con los demás componentes
- Posicionar los electrodos en la varilla de plástico dispuesta para este fin, de modo que queden paralelos y separados en alrededor de 1 [cm] de distancia
- Sumergir cuidadosamente las placas
- Dejar el culombímetro intacto durante la experiencia, procurando que las placas no se muevan
- Una vez finalizado el experimento, retirar cuidadosamente las placas, permitiendo que el electrolito que queda adherido a su superficie regrese prácticamente en su totalidad al vaso precipitado.
- Lavar bien los electrodos, con abundante agua corriente

- Ambientar con agua destilada
- Secar bien los electrodos
- Pesar el ánodo y el cátodo. Registrar masas finales.
- Conservar el nivel de la solución electrolítica en el vaso, manteniéndolo tapado en los periodos de reposo. Si se observa que el nivel disminuye debido a la evaporación al ambiente, rellenar con agua destilada hasta restaurarlo. La solución puede ser reutilizada para más pruebas, se recomienda reemplazarla cada 4 o 5 experimentos
- Calcular la masa perdida por el ánodo y ganada por el cátodo, las que debieran aproximadamente iguales, siendo más confiable el diferencial de peso del ánodo

$$\Delta m_{anodo} = \Delta m_{catodo}$$

- Determinar la carga neta mediante la Ley de Faraday

$$Q_{neta} = \frac{z_{Cu} \cdot F \cdot \Delta m}{PM_{Cu}}$$

Anexo B. OBTENCIÓN DE LAS FUNCIONES DE TRANSFERENCIA

1. Dada una señal de entrada combinada AC+DC, y un barrido de frecuencias seleccionadas
2. Datos experimentales tomados transcurridas 24 [h] - caso de 2,03 [V/cm] - o 48 [h] - caso de 1,07 [V/cm] -
 - a) Carga Neta, a partir de oxidación de cobre del ánodo del coulombímetro análogo, aplicando Ley de Faraday y equivalente electroquímico.
 - b) Carga Total, a partir de una aproximación de la integral de corriente circulante RMS, medida con multitester en serie con la celda de relave, de acuerdo a proporciones entre integrales detalladas más adelante
 - c) Carga neta y carga total calculadas por medidor digital diseñado por Departamento de Física UTFSM, solo como referencia de los valores anteriormente mencionados en a) y b), ya que este equipo se descalibra fácilmente, especialmente a partir de los 6 [kHz]
3. Se asumen voltajes y corrientes directamente proporcionales, siendo también la carga [C] proporcional a las integrales del tipo voltaje · tiempo [V·s]. Se simplifica el análisis excluyendo las fases de las señales.
4. Se asume que en las 24 o 48 horas hay un estado transiente en el relave, al tomar 48 horas se refleja un promedio de los parámetros (impedancias) del relave que están en constante cambio
5. De acuerdo a puntos 3 y 4 se definen las siguientes fórmulas

$$V = Z_{\text{equiv promedio}} \cdot I \text{ (en magnitudes escalares)} \rightarrow V \propto I$$

$$\int_0^{t_{\text{final}}} V(t) \cdot dt \propto Q$$

$$\textbf{Modelo de Señal Input: } V(t) = V_{DC} - V_{AC} \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)$$

$$\textbf{Integral Neta: } \int_0^T (V_{DC} - V_{AC} \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)) \cdot dt = V_{DC} \cdot T$$

$$\textbf{Integral Total: } \left| \int_0^{T_1} (V_{DC} - V_{AC} \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)) \cdot dt \right| + \left| \int_{T_1}^{T_2} (V_{DC} - V_{AC} \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)) \cdot dt \right| + \left| \int_{T_2}^T (V_{DC} - V_{AC} \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)) \cdot dt \right| = \frac{4}{\omega} \cdot \left(\sqrt{V_{AC}^2 - V_{DC}^2} + V_{DC} \cdot \text{asen}\left(\frac{V_{DC}}{V_{AC}}\right) \right)$$

De donde T_1 y T_2 son los instantes de corte de la señal con el eje horizontal dentro del período T :

$$T_1 = \frac{\text{asen}\left(\frac{V_{DC}}{V_{AC}}\right)}{\omega}$$

$$T_2 = \frac{\pi - \text{asen}\left(\frac{V_{DC}}{V_{AC}}\right)}{\omega}$$

$$\text{Integral RMS: } \sqrt{T} \cdot \sqrt{\int_0^T (V_{DC} - V_{AC} \cdot (\sin(\omega \cdot t)))^2 \cdot dt} = T \cdot \sqrt{\frac{(V_{AC}^2 + 2V_{DC}^2)}{2}}$$

Para una frecuencia fija, ya que las tres áreas son lineales consistiendo en una constante – dada una combinación de amplitudes - multiplicada por el período T:

Integral Neta / Integral Total = Constante1

Integral Total / Integral RMS = Constante2

6. Método iterativo:

- a) Para cada frecuencia, calcular la carga neta según Ley de Faraday, y la carga RMS integrando la corriente RMS medida por el multitester a través del tiempo de experimento
 - b) Para una determinar frecuencia, suponer como punto de partida un voltaje continuo output menor al voltaje continuo de input
 - c) Calcular la razón Área Total / Área RMS ingresando con el voltaje input de partida
 - d) Calcular la Carga Total Real multiplicando la razón anterior por la carga obtenida de la integral de corriente RMS medida por el multitester
 - e) Calcular la razón Carga Neta (culombímetro) /Carga Total Real
 - f) Paralelamente, calcular la razón Carga Neta /Carga Total teórica ingresando el valor de voltaje output que se está iterando
 - g) Comparar los valores obtenidos en “e” y “f”
 - h) Volver a ejecutar pasos “a” hasta “g” con un nuevo voltaje output, hasta convergencia a una tolerancia < 0,001. El voltaje output que haga convergentes todas las celdas será el voltaje continuo promedio experimental de las 24 o 48 horas.
7. Se calcula la ganancia de la señal continua como voltaje continuo output / voltaje continuo input
 8. Se ingresan al software MATLAB® las frecuencias como variable independiente, con sus respectivas ganancias como variable dependiente. Se prueban regresiones con el recurso «Curve Fitting Tool» hasta encontrar la más adecuada