



UNIVERSIDAD DE TALCA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA CIVIL DE MINAS

**ESTUDIO DE LA PROCEDENCIA Y DIFUSIÓN EN EL
AMBIENTE DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES
GENERADOS EN LOS DEPÓSITOS DE RELAVES MINEROS**

**MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO
DE INGENIERO CIVIL DE MINAS**

NICOLÁS ALEJANDRO MORENO SANDOVAL

PROFESOR GUÍA

Dr. Diógenes Hernández Espinoza

MIEMBROS DE LA COMISIÓN

Mg. Francisco Rivas Saldaña

Dr. Carlos Zambra Sazo

CURICÓ – CHILE

2022

CONSTANCIA

La Dirección del Sistema de Bibliotecas a través de su encargado Biblioteca Campus Curicó certifica que el autor del siguiente trabajo de titulación ha firmado su autorización para la reproducción en forma total o parcial e ilimitada del mismo.



Two circular official stamps and handwritten signatures in blue ink. The left stamp is from the 'DIRECCIÓN SISTEMA DE BIBLIOTECAS UNIVERSIDAD DE TALCA' and the right stamp is from the 'SISTEMA DE BIBLIOTECAS CAMPUS CURICO'.

Curicó, 2022

RESUMEN

En el mundo industrial, es importante controlar las emisiones gaseosas a la atmosfera, como los son los gases de efecto invernadero, para evitar la contaminación del ambiente y que los trabajadores y las poblaciones cercanas al punto de emisión tengan contacto con el agentes químicos tóxicos por largos periodos de tiempo causándoles problemas para la salud.

El siguiente trabajo hablará sobre una emisión gaseosa que tiene poco estudio en el mundo minero, el cual viene siendo emitida en sus depósitos de relaves. Los gases emitidos corresponden a compuestos orgánicos volátiles los que según este estudio provienen de la utilización de reactivos químicos orgánicos en el proceso de flotación. Estos agentes químicos pueden tener como paradero final los concentrados de mineral o el depósito de relaves, lo que se pudo comprobar con análisis de cenizas totales, donde se obtuvo un 3,99% de materia orgánica calcinada de las muestras de relave fresco.

Por otro lado, el estudio mostró que las aguas provenientes del proceso de flotación se evaporan entre 4 y 13% más rápido que el agua potable y el agua destilada, el que puede estar dado por los compuestos orgánicos volátiles encontrados en este trabajo.

Por último, en base a los análisis obtenidos de los COV's, se observa una rápida volatilidad de los compuestos detectados inicialmente de la boca de descarga de relave, obteniendo al Pentane, 2-methyl- como el compuesto que aún se puede encontrar a 100 metros de distancia a la descarga del relave en el depósito.

Palabras claves: Compuestos orgánicos volátiles; depósito de relaves mineros; flotación; difusión

ABSTRACT

In the industrial world, it is important to control gaseous emissions into the atmosphere, such as greenhouse gases, to avoid contamination of the environment and that workers and populations near the point of emission have contact with toxic chemical agents for long periods of time causing health problems.

The following work will talk about a gaseous emission that has little study in the mining world, which has been emitted in its tailings deposits. The gases emitted correspond to volatile organic compounds which, according to this study, come from the use of organic chemical agents in the flotation process. These chemical agents may have mineral concentrates or tailings deposits as their final whereabouts, which could be verified with total ash analysis, where 3,99% of calcined organic matter was obtained from the fresh tailings samples.

On the other hand, the study showed that the water from the flotation process evaporates between 4 and 13% faster than drinking water and distilled water, which may be due to the volatile organic compounds found in this work.

Finally, based on the analyzes obtained from the VOCs, a rapid volatility of the compounds initially detected from the tailings discharge mouth is observed, obtaining Pentane, 2-methyl- as the compound that can still be found at 100 meters away from the discharge of the tailings in the deposit.

Keywords: Volatile organic compounds; mine tailings deposit; flotation process; diffusion

AGRADECIMIENTOS

Quiero empezar agradeciendo a toda la gente de la universidad, Camila, José, Joaquín y Johan, que me ayudaron a realizar parte de la etapa experimental, a tomar muestras, usar el cromatógrafo de gases y dando consejos para sacar adelante esta memoria.

También, quiero agradecer a Joaquín, Pamela y Felipe por facilitarme sus vehículos para poder trasladarme a la minera y tomar las muestras necesarias. Y a mi hermano Sebastián por acompañarme a tomar una de las muestras más difíciles dentro del embalse de relaves.

Además, quiero agradecer a mi tutor Diógenes, por toda la ayuda entregada, por darme los empujones necesarios para salir a flote y aguantarme en todo este proceso.

Por último, quiero agradecer a mi familia por todos estos años de estudio, facilitando y ayudándome económicamente cuando lo necesitaba. Y a mi polola Natalie, la cual este último año ha sido una gran compañera, ayudándome emocionalmente para terminar el último trabajo de esta etapa.

Agradecimientos también al proyecto FONDECYT de iniciación N° 11200398, del Dr. Diógenes Hernández “*Study of VOC’s, a way to determine the degradation, storage and valuation of agroindustrial waste*”, donde estos resultados forman parte también de la investigación.

Dedicado a mi hijo Alejandro Moreno. Todo lo logrado en esta etapa es por y para ti mi bebe hermoso. Te deseo lo mejor en toda tu vida.

ÍNDICE

1.	Introducción.....	1
1.1	Descripción del problema.....	1
1.2	Oportunidad de estudio.....	2
1.3	Objetivos.....	2
1.3.1	Objetivo General.....	2
1.3.2	Objetivos específicos.....	3
1.4	Alcances.....	3
1.5	Resultados esperados.....	3
2.	MARCO TEÓRICO.....	5
2.1	Depósito de relaves.....	5
2.2	Procesamiento de minerales.....	10
2.3	Flotación.....	11
2.4	Compuestos orgánicos volátiles.....	14
2.5	Difusión de los COV's en el ambiente.....	15
2.5.1	Influencia de la temperatura.....	17
2.5.2	Influencia de la humedad.....	19
3.	METODOLOGÍA.....	22
3.1	Localización.....	22
3.2	Toma de muestras.....	23
3.3	Sólidos sedimentados.....	25
3.4	Sólidos totales.....	26
3.5	Cenizas totales.....	26
3.6	Masa de evaporación.....	27
3.7	Análisis de COV's.....	28
3.8	Modelos y ecuaciones de difusión de COV's.....	30
4.	Resultados y discusión.....	31
4.1	Sólidos sedimentados.....	31
4.2	Sólidos totales.....	31
4.3	Cenizas totales.....	33
4.4	Masa de evaporación.....	34
4.5	Análisis de COV's.....	38
4.6	Modelo y ecuaciones de difusión de COV's.....	44

5. Conclusiones	49
6. Recomendaciones.....	50
Referencias.....	51

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Método aguas arriba. Fuente: Sernageomin	5
Figura 2.2: Método aguas abajo. Fuente: Sernageomin.....	6
Figura 2.3: Método eje central. Fuente: Sernageomin	7
Figura 2.4: Esquema de embalse. Fuente: Sernageomin.....	7
Figura 2.5: Disposición de relave espesado (Método Robinsky). Fuente: Sernageomin, 2007.....	8
Figura 2.6: Relave en pasta. Fuente: DELFING.....	8
Figura 2.7: Relave filtrado. Fuente: DELFING	9
Figura 2.8: Esquema de zonificación de un pórfido cuprífero en profundidad. Fuente: COCHILCO, 2017... ..	11
Figura 2.9 : Tipos y clasificación de colectores. Fuente: Elaboración propia.....	13
Figura 2.10: Tipos de espumantes utilizados. Fuente: Elaboración propia.....	13
Figura 2.11: Relación entre temperatura y concentración de fase gaseosa inmediatamente adyacente a la superficie del material (y_0). Fuente: Wei, Mandin, & Ramalho, 2018	19
Figura 3.1: Ubicación geográfica de la minera. Fuente: GoogleMaps.....	22
Figura 3.2: Toma de muestra de relave fresco. Fuente: Elaboración propia	23
Figura 3.3: Bidones con la muestra obtenida. Fuente: Elaboración propia	23
Figura 3.4: Conos de Imhoff utilizados. Fuente: Elaboración propia	25
Figura 3.5: Inicio de la muestra para análisis de masa evaporada. Fuente: Elaboración propia.	28
Figura 3.6: Balde con muestra para análisis de COV's. Fuente: Elaboración propia	29
Figura 3.7: Campana metálica puesta en el embalse de relaves. Fuente: Elaboración propia.....	30
Figura 4.1: Muestra sedimentada en conos de Imhoff. Fuente: Elaboración propia	31
Figura 4.2: Vasos precipitados con la muestra seca de los análisis sólidos totales. Fuente: Elaboración propia.....	32
Figura 4.3: Relave seco (Izquierda) y relave calcinado (Derecha). Fuente: Elaboración propia.....	34
Figura 4.4: Temperatura de Curicó año 2021. Fuente: Weather Sparck.....	35
Figura 4.5: Humedad relativa media mensual de Curicó año 2021. Fuente: Dirección meteorológica de Chile.	36
Figura 4.6: Gráfica de cantidad de agua evaporada en gramos. Fuente: Elaboración propia	36
Figura 4.7: Muestras de análisis de evaporación en su observación final. Fuente: Elaboración propia	37

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4.1: Porcentaje de material sedimentado del relave. Fuente: Elaboración propia.....	31
Tabla 4.2: Resultado análisis de sólidos totales. Fuente: Elaboración propia.....	32
Tabla 4.3: Resultados de cenizas totales. Fuente: Elaboración propia.....	33
Tabla 4.4: Análisis de COV's detectados para muestras de laboratorio inicial, final y muestra in-situ del embalse de relave. Fuente: Elaboración propia	39
Tabla 4.5: Reactivos químicos utilizados en proceso de flotación. Fuente: SCM Paicaví S.A.	42

1. INTRODUCCIÓN

La minería deja un gran rastro al momento de extraer y procesar los recursos minerales. Estamos hablando de los Pasivos Ambientales Mineros (PAMs), los cuales según el Servicio Nacional de Geología y Minería (SERNAGEOMIN) en 2006 dice que constituyen un riesgo para la vida o salud de las personas, o para el medio ambiente (Pérez de Arce Jaramillo, 2019). Dentro de los PAMs encontramos a los relaves, correspondientes a residuos mineros masivos.

El 2020 Chile alcanzó una producción de cobre de aproximadamente 5,73 millones de toneladas métricas, producidas por los diferentes yacimientos que se encuentran en el país (COCHILCO, 2021). Esto implica que la minería chilena tiene una participación aproximada del 28% en la producción mundial de cobre y con esto aportó con alrededor de un 15% al producto interno bruto del país. Si bien, estos datos son alentadores económicamente, pensando en el aumento de producción que se espera para los próximos años por la demanda en la electromovilidad, no hay que dejar en visto el aumento de los residuos ambientales como lo son los relaves, aumentando en mayor cantidad que la misma producción de cobre como lo dicen en un reportaje en Minería Chilena (2017), debido a las bajas leyes y la necesidad de aumentar la capacidad para alcanzar los objetivos de procesamiento.

1.1 Descripción del problema

Los depósitos de relaves mineros, como PAMs, son un gran riesgo para las personas debido a los peligros que significa tenerlos. Uno de estos peligros son todos los problemas derivados a la estabilidad física de los depósitos, donde en el proyecto INNOVA 15BP-45433 llevado a cabo por la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso el año 2017 desarrollaron criterios técnicos donde evalúan la estabilidad física de las instalaciones para categorizarlas bajo factores o potencial de inseguridad y así seleccionar un método para analizar la estabilidad física del depósito de relaves (Carvajal Arroyo, 2018). Por otro lado, está el problema de las infiltraciones hacia las napas subterráneas, donde en una charla técnica abordada en la Exponor 2013, se planteó la propuesta de controlar las soluciones sulfatadas que se filtran desde los depósitos de relaves después de décadas desde su instalación, las cuales afectan aguas abajo generando vertientes artificiales afectando a diferentes usuarios (Minería Chilena, 2013). Por último, las emisiones generadas tanto gaseosas como polución son importantes controlarlas dentro de los depósitos de relaves, ya que partículas finas MP10 o MP2,5 pueden ser transportadas por el

viento hacia las poblaciones cercanas (Medvinsky-Roa, Caroca, & Vallejo, 2015), además de transportarse los gases que pueden producir los agentes químicos del procesamiento o las reacciones químicas ocurridas por contacto con el aire ambiental en el almacenamiento del relave en el depósito (Wilson, y otros, 2014). Dentro de este tema, un estudio referente a escorias de una antigua instalación industrial generaba emisiones gaseosas como compuestos orgánicos volátiles (COV's), acetileno y otros gases, donde encontraron concentraciones máximas de COV de unos 409 ppm (Douglas, y otros, 2021).

1.2 Oportunidad de estudio

Observando la última problemática señalada que tienen los depósitos de relaves mineros, sobre ciertos gases que se pueden generar en el depósito de relaves, es que este estudio se enfocará en estudiar la existencia y determinar la procedencia de COV's generados en el depósito de relave, estudiando las emisiones in-situ, comparando los compuestos capturados con los reactivos de flotación utilizados. Es de vital importancia estudiar estos compuestos debido a que en la actualidad hay asentamientos o poblaciones que se están construyendo cerca de relaves abandonados y que estas emisiones pudiesen generar problemas a su salud. Esto lo podemos observar en un artículo escrito en la revista Minería Chilena el año 2018, donde se plantea el reprocesamiento de estos PAMs abandonados y cercanos a sitios poblados para mitigar el riesgo logrando una mejor estabilidad física y química.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Estudiar los compuestos orgánicos volátiles generados en un depósito de relaves mineros, así como su comportamiento en cuanto a la disolución y/o permanencia de las sustancias según las condiciones atmosféricas y características fisicoquímicas de los relaves para aproximarse a la predicción de su difusión en el ambiente de forma empírica.

1.3.2 Objetivos específicos

Los objetivos específicos planteados para el trabajo de memoria corresponden a:

- Desarrollar una metodología que permita establecer la cantidad de muestras e identificar y cuantificar los COV's emanados en un depósito de relaves de procesamiento de minerales.
- Determinar la cantidad de materia orgánica e inorgánica generada en el procesamiento de mineral de oro, plata y cobre.
- Evaluar el proceso de evaporación o gasificación de los COV's en un depósito de relave respecto de las condiciones ambientales.
- Cuantificar en el tiempo un inventario de COV's emanados de un depósito de relave asociados a la materia orgánica que estos poseen (cromatógrafo de gases).
- Determinar la dilución o permanencia de las moléculas de COV's en el ambiente respecto de las condiciones atmosféricas.

1.4 Alcances

Los alcances de este trabajo tendrán relación a:

- Solo se analizará un tipo de relave, generado a partir del proceso de flotación de minerales de oro, plata y cobre, junto a los reactivos que se mencionarán más adelante.
- El área de captación de gases solo corresponderá a un punto cercano a la descarga de relave en el depósito.

1.5 Resultados esperados

Los resultados que se esperan al finalizar el proyecto van de la mano con los objetivos específicos planteados, esperando lo siguiente:

- Inventario de moléculas de COV's caracterizado por familias, respecto de la degradación de la materia orgánica en el depósito de relaves. Además, se espera identificar el origen de estos compuestos orgánicos.

- Tablas de solubilidad de las moléculas COV's identificadas, relacionadas con las condiciones atmosféricas de la zona.
- Relación entre los tipos de moléculas COV emanados de los depósitos de relave respecto de las sustancias orgánicas ocupadas en el proceso de concentración por flotación.
- Influencia del material ocupado en los procesos de concentración de minerales en la evaporación natural del agua dentro del depósito de relaves.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Depósito de relaves

Los depósitos de relaves mineros están desarrollados para almacenar los desechos provenientes de la minería. En este tipo de obras se almacenan principalmente mineral molido, agua y algunos agentes químicos de minerales sulfurados proveniente del proceso que se lleva a cabo en una minera. Existen varias formas de construir estas obras para almacenar los relaves, los que se encuentran regulados en el decreto supremo N° 248 del año 2007, sobre “Reglamento para la aprobación de proyectos de diseño, construcción, operación y cierre de los depósitos de relaves” del Ministerio de minería, clasificándolos según tipo de construcción y según el tipo de procesamiento de relaves a colocar (Ministerio de Minería, 2019). Teniendo en consideración lo anterior los tranques de relaves se clasifican en los siguientes:

Según su construcción:

- Tranque de relaves con crecimiento “aguas arriba”: Se inicia con un muro inicial de material empréstito sobre el cual los pisos superiores al muro inicial se construyen sobre el borde superior del piso anterior desplazados en la dirección desde donde llegan los relaves. Este método requiere menor volumen de arena para ser construido que los métodos siguientes, pero posee poca resistencia frente a sismos y condiciones climatológicas, por lo que se encuentra prohibido su uso en el país desde el año 1970 (SERNAGEOMIN, 2007). En la figura 2.1 podemos ver una representación gráfica de este método.

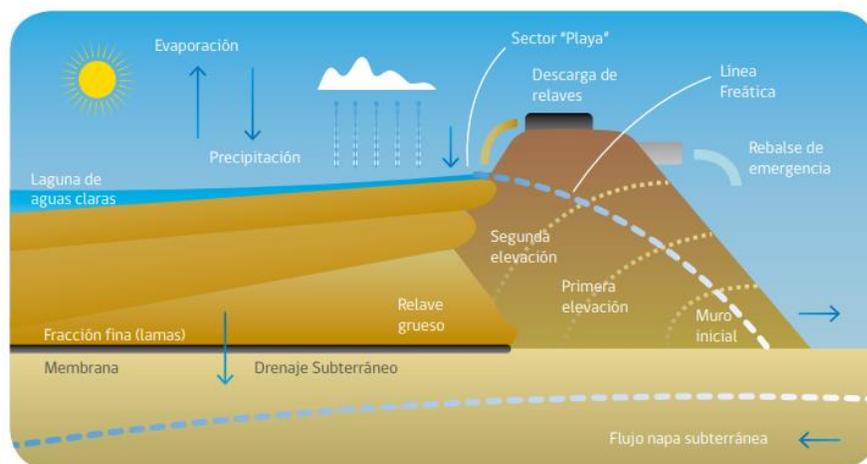


Figura 2.1: Método aguas arriba. Fuente: Sernageomin

- Tranque de relaves con crecimiento “aguas abajo”: Este método, al igual que el anterior se inicia con un muro inicial de material de empréstito, desde el cual los pisos superiores se construyen sobre el borde superior del piso anterior desplazado en la dirección de avance de los relaves como se puede observar en la figura 2.2. De esta forma, los muros son más resistentes y estables desde el punto de vista de resistencia sísmica (SERNAGEOMIN, 2007).

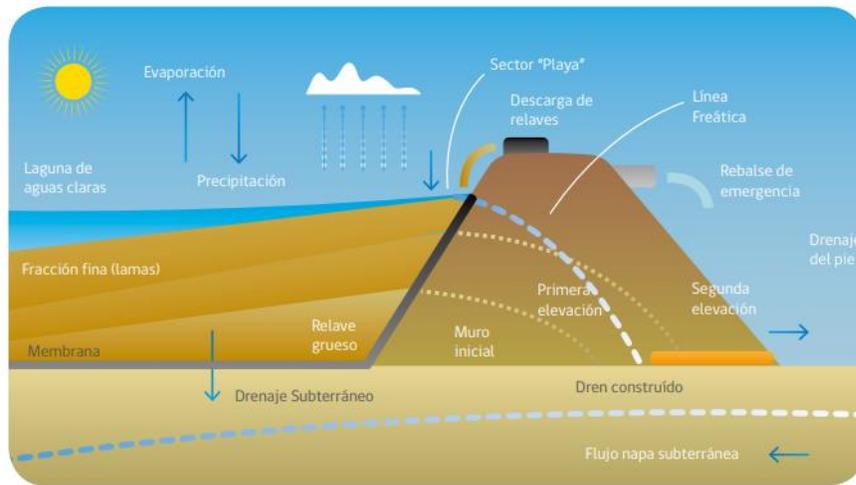


Figura 2.2: Método aguas abajo. Fuente: Sernageomin.

- Tranque de relaves con crecimiento según método llamado “eje central o mixto”: Se inicia con un muro de material empréstito compacto, sobre el que se depositan las arenas hacia el lado de “aguas abajo” y los sedimentos finos hacia el lado de “aguas arriba”. En este caso los pisos se construyen sobre el borde superior del piso anterior sin desplazamiento respecto al piso inmediatamente inferior como aparece en la figura 2.3. Este método permite tener muros estables al disponer de un volumen intermedio entre los dos métodos anteriores (SERNAGEOMIN, 2007).

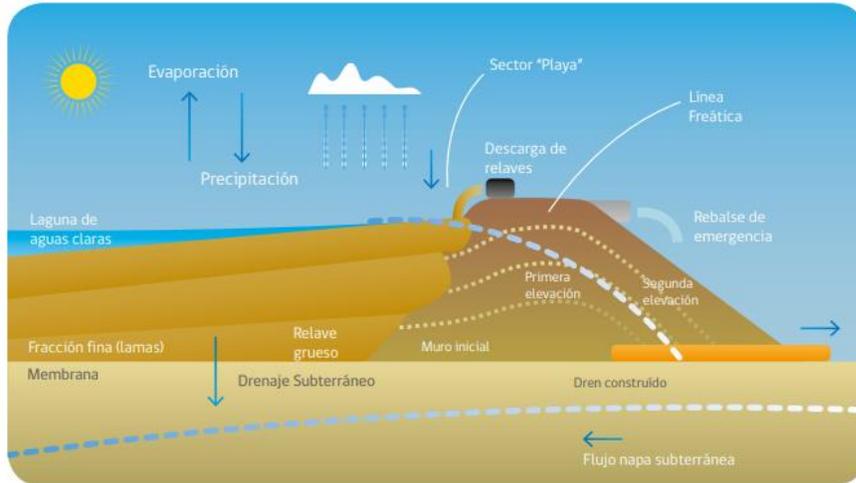


Figura 2.3: Método eje central. Fuente: Sernageomin

- Embalse de relaves: Este tipo de depósito es aquel que todo su muro de contención está construido con material de empréstito compactado y se encuentra impermeabilizado en el coronamiento y en su talud interno. También se les conoce por este método a aquellos depósitos ubicados en alguna depresión del terreno donde no se requiere de la construcción del muro de contención. Este tipo de construcción es más estable y resistentes sísmicamente que los métodos de tranques de relave (SERNAGEOMIN, 2007). En la figura 2.4 podemos observar una representación gráfica de este tipo de depósito,

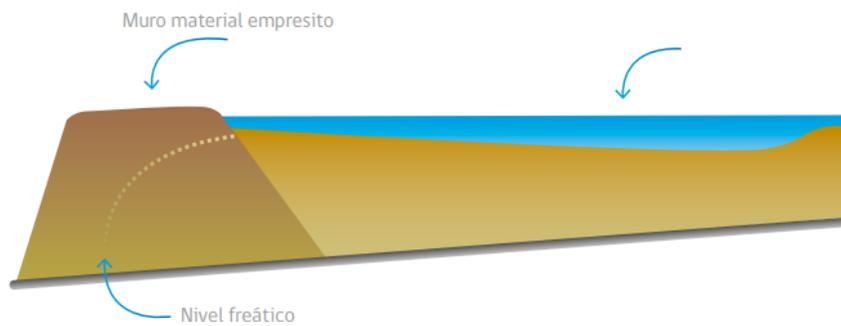


Figura 2.4: Esquema de embalse. Fuente: Sernageomin.

Según procesamiento de relaves:

- Relaves espesados: Tipo de depósito cuyo relave fue sometido con anterioridad a un proceso de sedimentación mediante un espesador. El objetivo del espesador es retirar parte

importante del agua contenida en la pulpa, la que puede ser reutilizada en procesos a fin de reducir el consumo hídrico de fuentes de agua limpia. Pueden ser utilizados con un grado de espesamiento del orden de 53% de sólidos en la descarga dependiendo de la reología de la pulpa lograda (Constancio Valenzuela, 2018). En la figura 2.5 se puede observar cómo se va depositando el relave espesado.

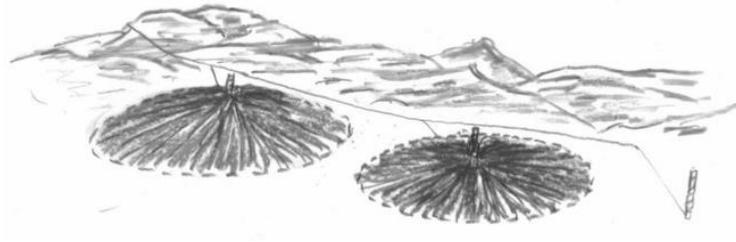


Figura 2.5: Disposición de relave espesado (Método Robinsky). Fuente: Sernageomin, 2007

- Relaves en pasta: Corresponde a una mezcla de sólidos y agua con un contenido entre un 10 a un 25% de agua (Ministerio de Minería, 2019). La pulpa llega a presentar una forma de pasta similar a una pulpa de alta densidad como se observa en la figura 2.6. El proceso de formación de la pasta se realiza normalmente al lado del depósito de relaves puesto que las pulpas presentan alta reología lo que hace difícil su transporte (Constancio Valenzuela, 2018).



Figura 2.6: Relave en pasta. Fuente: DELFING

- Relaves filtrados: Este método requiere de un proceso de espesado y posterior filtrado por filtro de prensa o vacío. De este modo, se obtiene un relave con una humedad menor al 20%, pudiéndose utilizar equipos de transporte para el posterior depósito en el sitio designado. En la figura 2.7 se ve un relave filtrado sin observarse algún escurrimiento por los laterales, manteniendo una forma compactada al ser almacenado.



Figura 2.7: Relave filtrado. Fuente: DELFING

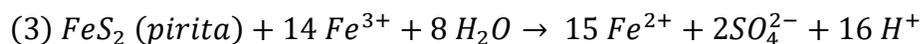
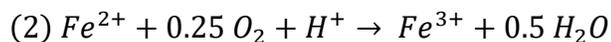
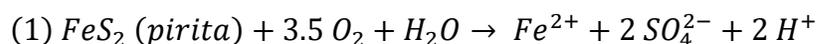
Poder tener relaves espesados, en pasta o filtrados cumple una gran importancia hoy en día, sobre todo en zonas con poca disposición al recurso hídrico como lo es el norte del país. Poder recircular el agua ocupada en el procesamiento de minerales es fundamental para disminuir costos operacionales y ser más sustentable en el uso de agua pudiendo disminuir hasta un 8% los costos recuperando estas aguas (Celis, 2012).

Las principales pérdidas que se tienen al momento de querer recuperar el agua desde los depósitos de relaves vienen siendo factores como el atrapamiento del agua en los poros durante la depositación, la evaporación desde la superficie húmeda (playa activa) y desde la laguna de agua clara, la restauración de arenas secas de depositaciones previas y las infiltraciones hacia el muro de contención (Cortés, 2019) (Ortiz, 2018).

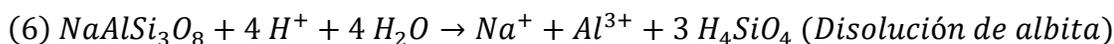
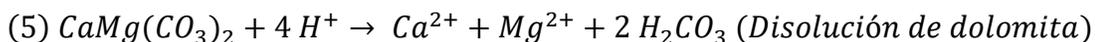
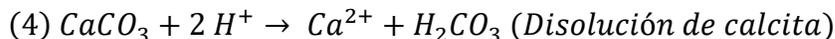
En el caso de la evaporación, se tienen diferentes factores que controlan la cantidad de agua que se logra evaporar al ambiente, entre las que tenemos la extensión de la laguna de aguas claras, el ancho de la playa activa (correspondiente a la zona por donde escurre el relave desde el punto de descarga hacia la laguna de agua clara) y la climatología (Cortés, 2019). Esta evaporación puede corresponder a una pérdida de agua de un 23%, del cual se tienen algunos métodos para reducirla, como el uso de bolas o hexágonos flotantes en la laguna y algunos productos químicos que reduzcan la evaporación (Expande, 2019).

La superficie de los depósitos de relaves está expuesta todo el día a la atmósfera, donde el contacto con el oxígeno del aire provoca diferentes reacciones químicas. Klinck y otros (2002) indican que la pirita corresponde a uno de los subproductos de descarte más abundante que encontramos en los relaves, por lo que su oxidación por contacto con el agua y la gran presencia de oxígeno del aire produce drenaje ácido de mina (AMD por su sigla en inglés “*Acid mine drainage*”). Esta oxidación y disolución de minerales también libera metales pesados y metaloides potencialmente tóxicos como arsénico,

cadmio, cobre, plomo entre otros, los que son solubles en soluciones acidas. El caso de la oxidación de la pirita ocurre en las siguientes etapas:



De esta forma, se observa en la reacción (3), que se libera una gran cantidad de protones (H^+) y sulfato (SO_4^{2-}), cambiando el pH de la superficie y formando nuevamente Fe^{+2} , lo que da paso a que ocurra la reacción (2) y se forme un ciclo. Por otro lado, existen otras reacciones que actúan como neutralizadores de pH y la carga de metales pesados en las aguas de la mina, como por ejemplo la disolución de la calcita, dolomita y la albita. Los 2 primeros carbonatos se disuelven rápidamente en soluciones ácidas, consumiendo protones (H^+) y aumentando el pH, mientras que el tercero correspondiente a un aluminosilicato tiene una cinética más lenta que los 2 anteriores, pero también actúa como amortiguador. En los siguientes puntos observaremos la reacción química de ambos carbonatos (reacciones 4 y 5) y del aluminosilicato (reacción 6) (Klinck, y otros, 2002).



Si bien, estas reacciones facilitan a la formación de diferentes ácidos que pueden contaminar los cursos de agua y evaporarse en forma de SO_x , también podemos encontrar otros gases como lo puede ser el CO_2 o compuestos orgánicos tal como señala Wilson y otros (2014), donde indican que estas emisiones pueden ser dadas por entrada de CO_2 orgánico o del suelo a las aguas del relave o por el uso de productos químicos durante el procesamiento.

2.2 Procesamiento de minerales

El procesamiento de minerales corresponde a la etapa de concentración del mineral o metal de interés que se explota de la mina. Según el tipo de mineral que se va a procesar se puede seguir el camino de la lixiviación (para minerales oxidados) o el de la flotación (para minerales sulfurados).

Al ir aumentando la profundidad en la extracción del metal de interés como por ejemplo el cobre, su composición química irá variando de un óxido a un sulfuro. Así lo podemos observar en un estudio de la Comisión Chilena del Cobre (COCHILCO) el año 2017 sobre “sulfuros primarios: desafíos y oportunidades” donde se indica que los yacimientos más importantes del país corresponden depósitos tipo pórfidos, los cuales en su zona más superficial podemos encontrar una zona lixiviada y oxidada con minerales oxidados de cobre, mientras que a mayores profundidades se alcanza la zona primaria o hipógena donde predominan minerales sulfurados como lo son la calcopirita (CuFeS_2) y la bornita (Cu_5FeS_4). En la figura 2.8 se observa un esquema de las diferentes zonas que acompañan a un depósito mineral tipo pórfido.



Figura 2.8: Esquema de zonificación de un pórfido cuprífero en profundidad. Fuente: COCHILCO, 2017

Debido al agotamiento de los minerales oxidados por la profundidad en la que se encuentran los yacimientos cupríferos hoy en día, es que existe el proceso de flotación como un procedimiento que facilita la concentración del metal de interés.

2.3 Flotación

En minería, la flotación es un conjunto de etapas que permite la concentración de el o los minerales de interés proveniente de una fase de molienda, donde por medio de celdas que contienen el material en forma de pulpa junto con reactivos que favorecen al resultado deseado y utilizando una fase gaseosa,

se logra separar el mineral de interés (haciéndolo flotar) mientras que la ganga o relave se hunde al fondo de la celda logrando la separación.

En 2007, Barona señala que la colección de partículas sólidas mediante burbujas en la flotación ocurre como resultado de tres microprocesos: El encuentro y colisión entre la burbuja y la partícula; la adhesión; su ascenso estable. El primero de ellos lo explica Stechemesser y Nguyen (1999), el cual dice que el encuentro entre burbuja-partícula implica que la partícula se acerque al campo de flujo de la burbuja determinado por la hidrodinámica del fluido en el que se desarrolla. El segundo punto de adhesión lo explica Wills (1997), el cual dice que esta adhesión entre burbuja-partícula se basa en la diferencia de propiedades físico-químicas en la superficie de las partículas de los distintos minerales, aplicándose solo a partículas finas y la hidrofobicidad de la partícula. Por último, Stechemesser y Nguyen (1999), señalan que “un aspecto importante del proceso de ascenso estable es el estudio de la separación (*detachment*) del agregado burbuja-partícula debido a fuerzas externas al interior de la celda de flotación. Este concepto cobra mayor fuerza y relevancia al momento de estudiar la flotación de partículas de mayor tamaño y/o de mayor masa” (Barona, 2007).

Si bien algunos minerales poseen una hidrofobicidad natural para ser colectadas por las burbujas y “flotadas”, hay otros que poseen una hidrofobicidad muy baja, por lo que, con ayuda de agentes químicos o reactivos de flotación, se favorece el proceso y se logran mejores concentraciones de los minerales de interés. Algunos de los reactivos de flotación según Aburto (2020) corresponden a:

- Colector: Compuestos heteropares solubles en agua que se adsorben al mineral de interés generando hidrofobicidad alrededor de la partícula. De esta forma se facilita la adherencia del material a la burbuja de gas usado en el proceso.

Los diferentes tipos de colectores que podemos encontrar corresponden a los especificados en la figura 2.9:

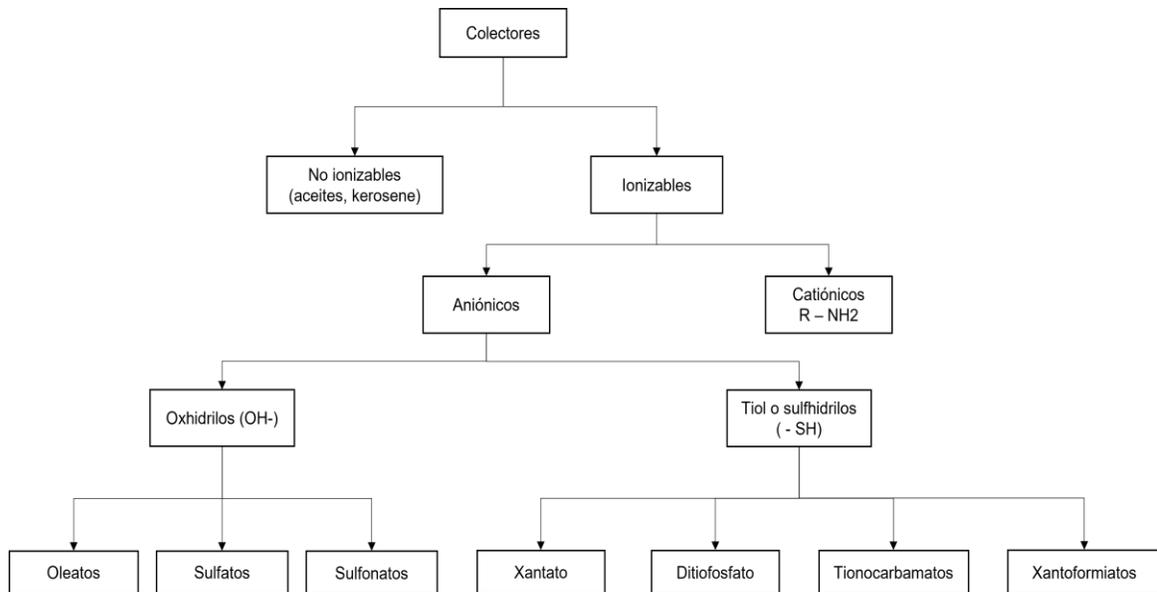


Figura 2.9 : Tipos y clasificación de colectores. Fuente: Elaboración propia

- Espumante: Reactivos orgánicos utilizados para mantener una espuma estable disminuyendo la tensión superficial de la solución de flotación, permitiendo aumentar además la duración, resistencia, estabilidad y forma de la burbuja, junto con la disminución del tamaño de burbuja para tener una mayor área de contacto con partículas.

Los espumantes utilizados en la flotación, los podemos clasificar según se presenta en la Figura 2.10.

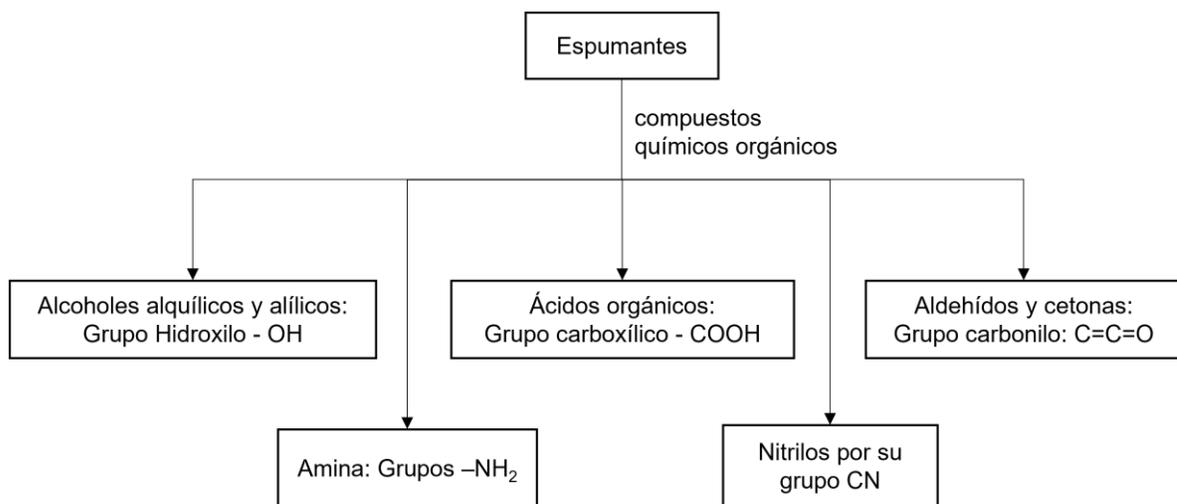


Figura 2.10: Tipos de espumantes utilizados. Fuente: Elaboración propia

- Modificadores: Existen varios tipos de modificadores, los que podemos diferenciarlos respecto a su función dentro del proceso de flotación:

Reguladores de pH: Compuestos químicos que aumentan o reducen la concentración de H^+ u OH^- según la necesidad del proceso. Los químicos más utilizados en la industria son la Cal ($CaCO_3$) o el Hidróxido de sodio ($NaOH$).

Depresantes: Son agentes químicos que se adhieren a un mineral de interés volviéndola hidrofílica o impidiendo la adsorción del colector para que no sea flotada, permitiendo una flotación más selectiva o diferencial.

Activadores: Son sales que mejoran o ayudan la adsorción del colector sobre ciertos minerales.

Al observar la variedad de agentes que se utilizan con sus diferentes propósitos, podemos observar que muchos poseen largas cadenas de hidrocarburos o que son compuestos por materia orgánica, los que tendrán su paradero final en el concentrado o en el relave.

2.4 Compuestos orgánicos volátiles

Los compuestos orgánicos volátiles (COV's) son parte importante de la generación de ozono (O_3) troposférico al mezclarse con otros componentes como lo son el óxido de nitrógeno (NO_x) y la radiación solar (Cardelino & Chameides, 1995), contribuyendo al smog urbano y deposición ácida (Blake & Blake, 2002). Como concepto no se tiene un consenso en lo que es un COV, viéndose diferentes definiciones por cada país. Por ejemplo, podemos ver en la Unión Europea que bajo el esquema de “eco-denominación” definen al COV como “Cualquier componente orgánico que, a condiciones normales de presión, posee un punto de ebullición inicial menor o igual a 250 °C” (Restrepo, 2006), mientras que otros países como Australia lo definen como “Compuesto orgánico con una presión de vapor mayor de 0.01 mmHg a 21 °C, y con un punto de ebullición menor de 250 °C” (Restrepo, 2006), siendo muy volátiles a una temperatura normal y logrando una rápida propagación por el ambiente. En su composición química suele encontrarse una cadena menor a 12 átomos de carbono junto a otros elementos como oxígeno, flúor, cloro, bromo, azufre o nitrógeno (RISCTOX, 2018). La clasificación de los COV's viene dada por la química orgánica, diferenciándose

distintas familias de hidrocarburos alifáticos y aromáticos. Ejemplos de familias son alcanos, ácidos carboxílicos, bencenos, aldehidos, alcoholes, etc.

Las emisiones de COV's provienen de diferentes fuentes tanto urbanas, rurales como industriales, siendo algunas de estas la quema de combustibles, gas licuado y petróleo, escapes de automóviles, solventes industriales o residenciales, pinturas, plásticos, aromatizantes entre otros, siendo también emitidos por fuentes naturales de vegetación (Blake & Blake, 2002) (Velasco, y otros, 2007).

Los efectos para la salud que pueden generar la presencia de COV se pueden dividir en directos e indirectos. Los efectos directos corresponden a las características tóxicas, mutagénicas o cancerígenas que los propios compuestos poseen (hidrocarburos aromáticos, benceno, etc.), dependiendo de su naturaleza y/o grado de exposición al mismo. Por otro lado, los efectos indirectos se refieren a la participación que tienen los COV's en la formación de contaminantes secundarios, especialmente en los contaminantes fotoquímicos, contribuyendo al efecto invernadero (Solano, Gutiérrez, García, & Torres, 2018).

2.5 Difusión de los COV's en el ambiente

Poder estudiar la difusión de los compuestos orgánicos volátiles en un depósito de relave es algo difícil, ya que nos encontramos en un ambiente abierto con muchas variables que cambian en el tiempo, por lo que en esta parte se extrapolará información que se ha encontrado en diferentes documentos que realizaron sus estudios experimentales en lugares cerrados como lo puede ser una caja o una habitación. Dicho esto, el origen de los COV's puede tener diferentes fuentes, tanto internas como externas. Los hidrocarburos aromáticos policíclicos son algunos de los compuestos orgánicos que pueden entrar al sistema de manera externa como lo señala Shah y otros (2005), los que ingresan al ambiente controlado principalmente por intercambio de aire interior/externo. Este fenómeno extrapolado a un depósito puede ser considerado como los hidrocarburos generados en los alrededores, ya sea por los camiones mineros, caminos, la industria, etcétera (Shah, y otros, 2005), diferenciándose de los que se generan de las propias aguas del embalse, del cual la fuerza con la que ocurra el intercambio dependerá de las condiciones de la fuente emisora al aire libre. Por otro lado, los de origen interior son emitidos por los propios materiales y productos del ambiente interior (depósito de relaves). Sus procesos de emisión y sorción están controlados directamente por las condiciones en el interior (Wei, Mandin, & Ramalho, 2018).

La concentración dinámica de los gases de COV internos originado por un material que se encuentra en el interior puede describirse mediante un modelo físico en base a la ley de conservación de masas como se presenta en la ecuación 1 (Wei, Mandin, & Ramalho, 2017) (Xu, y otros, 2009):

$$\frac{dC_g}{dt} * V = \sum E - \sum S - \sum X - \sum R \quad (1)$$

Donde:

C_g = Concentración global del COV, la que se supone uniforme en el ambiente interior con volumen V.

t= tiempo

E= Tasa de emisión del COV de la fuente, $\mu\text{g/s}$.

S= Tasa de sorción del COV en fase gaseosa en un fregadero interior, como partículas de aire, polvo sedimentado y materiales de la superficie, $\mu\text{g/s}$.

X= Tasa de escape del COV en fase gaseosa y de partículas de aire del interior al aire exterior, $\mu\text{g/s}$.

R= Velocidad de reacción del COV con un oxidante, $\mu\text{g/s}$.

La tasa de emisión “E” desde la fuente superficial hacia la fase gaseosa como se puede ver en la ecuación 2, se obtiene mediante el coeficiente de transferencia de masa fuente/gas específico (h_m) en m/s para el COV, el área del material fuente (A) en m^2 , la concentración de la fase gaseosa inmediatamente sobre la superficie del material (y_0) en $\mu\text{g/m}^3$ y la concentración del COV en la fase gaseosa a granel (C_g) en $\mu\text{g/m}^3$ (Wei, Mandin, & Ramalho, 2018).

$$E = h_m * A * (y_0 - C_g) \quad (2)$$

La tasa de sorción “S” en fase gaseosa viene determinada por el coeficiente de transferencia de masa gas/material (h_{ms}) en m/s, el área del material (A_s) en m^2 , la concentración en la fase material del COV (C_s) en $\mu\text{g/m}^3$, el coeficiente de partición material/gas (K_s) adimensional y el C_g como podemos observar en la ecuación 3 (Wei, Mandin, & Ramalho, 2018).

$$S = h_{ms} * A_s * \left(C_g - \frac{C_s}{K_s} \right) \quad (3)$$

En la ecuación 4 se observa el cálculo para el caudal de escape de un COV “X” de origen interior hacia el aire exterior, considerando el caudal del aire (Q) en m³/s, la concentración de la fase de partículas del COV (F) en µg/m³ y el C_g (Wei, Mandin, & Ramalho, 2018).

$$X = Q * (C_g + F) \quad (4)$$

Por último, la velocidad de reacción de un COV “R” con un oxidante interior se calcula a partir de la constante de velocidad de pseudo primer orden (k₁) en s⁻¹ y el contenido de COV en la fase (C) en µg como se observa en la ecuación 5 (Wei, Mandin, & Ramalho, 2017).

$$R = k_1 * C \quad (5)$$

Los parámetros mencionados anteriormente sobre la transferencia de masa de un COV están influenciados por los factores ambientales del sector, al igual que las concentraciones interiores. Por ejemplo, en un estudio de MacIntosh y otros (2012) determinaron que la temperatura representó un 79% de la variabilidad en la concentración de un *polychlorinated biphenyls* en el aire interior durante un período de 2 días. Los demás factores que pueden influir en la transferencia de masa corresponden a humedad, ventilación y química interior (Wei, Mandin, & Ramalho, 2018).

2.5.1 Influencia de la temperatura

El estudio de Wei, Mandini & Ramalho del 2018, evidencia la gran influencia que tiene la temperatura en temas como concentración del COV en interiores, influencia en la emisión de COV desde la superficie de interiores y la sorción de COV en materiales de interior. Al observar la influencia de la temperatura en la emisión, los autores dicen que la tasa de emisión se puede demostrar empíricamente mediante un gráfico de Arrhenius (logaritmo natural de la tasa de emisión frente a 1/temperatura), en el cual el aumento de la temperatura aumenta significativamente la tasa de emisión debido a aumentos en y₀ y h_m. Además, relaciona el impacto que tiene la temperatura con la presión de vapor del COV, el cual se puede abordar utilizando la relación de Clausius-Clapeyron observado en la ecuación 6 (Clausen, y otros, 2012).

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{ev}}{RT} + b_1 \quad (6)$$

Donde:

p= Presión de vapor a la temperatura T en kelvin. (Pa).

ΔH_{ev} = Entalpía de evaporación (J/mol).

R = Constante de los gases (8.314 J/(K*mol)).

b_1 = Constante.

Donahue, y otros (2006), indican que por lo general los COV's con una baja presión de vapor tienen una alta entalpía de evaporación, y muestran una fuerte dependencia de la temperatura. Por otro lado, Liang y Xu (2014) observaron que cuando la concentración del ftalato en el material fuente (C_0) es baja, el valor de y_0 es menor que la presión de vapor y está relacionado linealmente con C_0 . La partición de equilibrio material/gas de los COV se puede abordar mediante la ecuación de Van't Hoff descrita en la ecuación 7 (Liang & Xu, 2014).

$$\ln \frac{C_0}{y_0} = -\frac{\Delta H_{mg}}{RT} + b_2 \quad (7)$$

Donde:

C_0 = Concentración del COV en la fase material ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

ΔH_{mg} = Entalpía del cambio de fase del COV desde la fase material a la fase gas (J/mol).

b_2 = Constante.

Al observar la ecuación 7, se puede utilizar para calcular la influencia de la temperatura en y_0 solo cuando se conoce el valor de C_0 (Wei, Mandin, & Ramalho, 2018). Por otra parte, Cao y otros (2016) descubrieron además que la relación entre y_0 y la temperatura encajaba bien con la relación Clausius-Clapeyron observada en la ecuación 8 (Cao, Weschler, Luo, & Zhang, 2016).

$$\ln y_0 = -\frac{\Delta H_{gm}}{RT} + b_3 \quad (8)$$

Donde:

ΔH_{gm} = Entalpía del cambio de fase del COV desde la fase gaseosa a la fase material (J/mol).

b_3 = Constante.

Wei y sus compañeros realizaron las regresiones de los valores y_0 utilizando la ecuación 8, obteniendo los resultados en la figura 2.11. Los valores de R^2 fueron mayores a 0.86, por lo que ellos indican que la ecuación empírica puede abordar de buena manera la influencia que tiene la temperatura en y_0 .

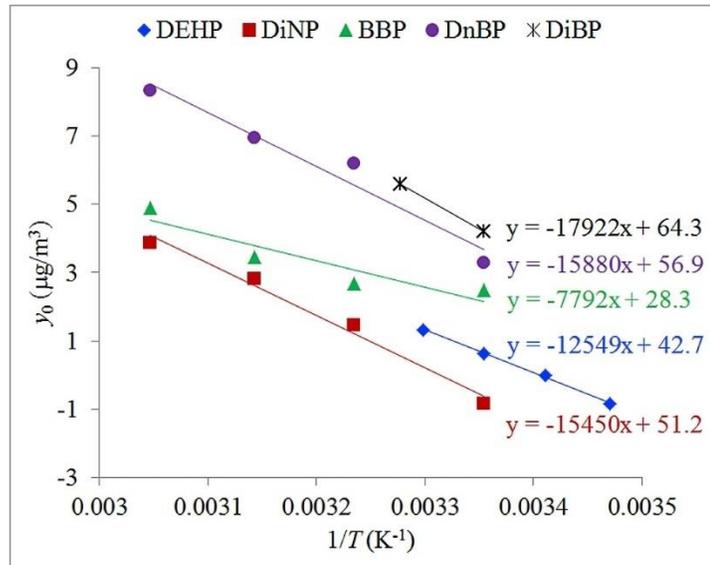


Figura 2.11: Relación entre temperatura y concentración de fase gaseosa inmediatamente adyacente a la superficie del material (y_0). Fuente: Wei, Mandin, & Ramalho, 2018

2.5.2 Influencia de la humedad

La influencia que puede tener la humedad relativa del ambiente en la emisión de COV's desde el material es nula, ya que el coeficiente de transferencia de masa fuente/gas (h_m) es independiente de la humedad relativa (HR). Sin embargo, se encuentra un efecto cuando el material de origen tiene una humedad, en donde Hsu y sus compañeros (2017) observaron que un alto contenido de humedad en un papel tapiz de plástico causaba una alta tasa de emisión de di (2-etilhexil)-ftalato. De todas formas, por la falta de experimentos y que los pocos datos encontrados no representan a todas las familias de COV's, se desconoce si las emisiones de todos los COV son afectados por la humedad en el material de origen (Wei, Mandin, & Ramalho, 2018).

Si bien no se observó una clara influencia de la humedad en la emisión de los COV's, si lo hay en la absorción de estos en algunos materiales. Para partículas en el aire a una temperatura estable, el contenido de agua de una partícula aumenta con el aumento de la humedad relativa ambiental, lo que influye en el aumento del coeficiente de actividad diluida de un COV en el medio orgánico de la partícula, seguido de una disminución en el coeficiente de partición de partículas/gas (K_{sp}) (Jang & Kamens, 1998). Esta relación se puede describir empíricamente al reemplazar una función de la humedad relativa por el coeficiente de actividad diluida en la ecuación 9 de Pankow (Jang & Kamens, 1998) (Pankow, 1994).

$$\log_{10} K_{sp} = \log_{10} \left(\frac{7,501 * f_{om} * RT}{10^9 * b_6} \right) - 0,434 * b_7 * RH - \log_{10} p \quad (9)$$

Donde:

K_{sp} = Coeficiente de partición partícula/gas ($m^3/\mu g$)

f_{om} = Fracción de masa de la materia orgánica en la partícula (adimensional).

RH= Humedad Relativa (Porcentaje, %).

b_6 y b_7 = Constantes dependientes de la partícula y el COV.

Respecto a sumideros de superficie, hay variados estudios que indican que el material del sumidero afecta al coeficiente de partición superficie/gas (K_{ss}), lo que significa diferentes tasas de sorciones de COV dependiendo el tipo de material (Mader & Pankow, 2000)(Storey, y otros, 1995)(Morrison, y otros, 2015). Aunque en los estudios mencionados anteriormente se ha observado la influencia de la humedad en la sorción de COV en las superficies de los sumideros, no se ha desarrollado una ecuación para abordar cuantitativamente la correlación entre la humedad y K_{ss} (Wei, Mandin, & Ramalho, 2018).

Por último, para el polvo sedimentado, la humedad relativa tiene una fuerte influencia en el coeficiente de partición polvo/gas (K_{sd}) en los bifenilos policlorados (Hippelein & McLachlan, 2000). Este efecto es causado por las moléculas de agua en fase gaseosa que desplazan competitivamente a las moléculas de COV absorbidas por la superficie del suelo (Goss, Buschmann, & Schwarzenbach, 2004). Para este efecto, se sugirió una relación empírica entre la humedad relativa y K_{sd} descrita en la ecuación 10 (Hippelein & McLachlan, 2000).

$$K_{sd} = K_{sd,ref} * \exp[b_8(RH - RH_{ref})] \quad (10)$$

Donde:

$K_{sd,ref}$ = Coeficiente de partición polvo/gas a la humedad relativa de referencia RH_{ref} (m^3/g).

b_8 = Constante

Además, se ha observado que la humedad relativa y la temperatura tienen un efecto combinado sobre la K_{sd} de plaguicidas y bifenilos policlorados, que se puede describir en la ecuación 11, agregando una función para la humedad relativa en la ecuación de Van't Hoff (Wei, Mandin, & Ramalho, 2018).

$$K_{sd} = b_9 * f_{om} * K_{oa} * \exp \left[\frac{\Delta H_{da}}{R} * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) - b_{10}(RH - 100) \right] \quad (11)$$

Donde:

K_{oa} = Coeficiente de partición de octanol/gas

ΔH_{da} = Cambio de entalpía asociado al cambio de fase del COV desde fase polvo a fase gaseosa (J/mol).

b_9 y b_{10} = Constantes.

3. METODOLOGÍA

En el siguiente apartado se presentarán el lugar donde se tomaron las muestras, los equipos, procedimientos y tiempos requeridos por los diferentes experimentos y toma de muestras para cumplir con los objetivos especificados.

3.1 Localización

El lugar donde se tomaron las muestras corresponde a la Mina Chépica, la cual pertenece a la Sociedad Contractual Minera Paicaví S.A. ubicándose en la parcela 10, Matancilla, comuna de Pencahue, región del Maule, Chile. La geolocalización corresponde a latitud -35,374160 (Sur), longitud -71,853375 (Oeste) como se puede observar en la figura 3.1. En este lugar se tomaron 2 muestras, una correspondientes a relave fresco proveniente de las instalaciones de procesamiento de mineral y otra muestra gaseosa capturada sobre el propio embalse de relave.

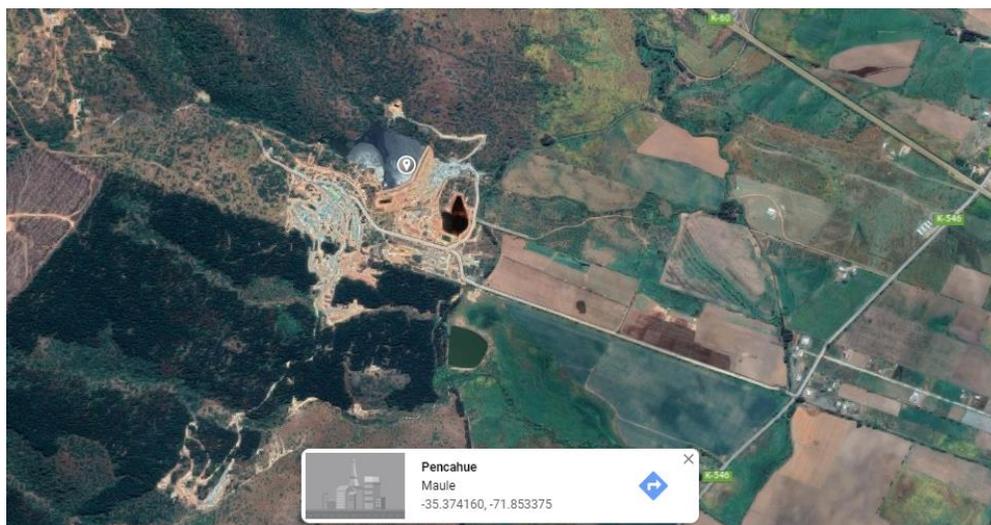


Figura 3.1: Ubicación geográfica de la minera. Fuente: GoogleMaps

En el siguiente punto se caracterizará en específico la toma de muestras del relave fresco, y la cantidad requerida.

3.2 Toma de muestras

Las muestras de relave se tomaron en las dependencias de la Mina Chépica, específicamente en el depósito de relaves. Desde ahí se colectó el relave fresco que generaba la planta de procesamientos y almacenó en bidones de 5 L para transportarlos al laboratorio de química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Talca como se puede observar en las Figuras 3.2 y 3.3.



Figura 3.2: Toma de muestra de relave fresco. Fuente: Elaboración propia



Figura 3.3: Bidones con la muestra obtenida. Fuente: Elaboración propia

Para determinar cuanta muestra se necesitaba, se debió considerar cuánto volumen se necesitará gastar en las diferentes pruebas tales como sólidos totales, sólidos sedimentados, masa de evaporación y la muestra almacenada en la universidad.

Para los sólidos sedimentados (SS), se utilizarán 3 conos de Imhoff de 1 L, los cuales se llenarán hasta los 500 mL para realizar la prueba, ocupando un volumen de 1,5 litros.

En el experimento de sólidos totales (ST), se requerirán de 6 vasos precipitados, los cuales se llenarán con muestra hasta los 100 mL cada uno. Con esto se tiene para este análisis un total de 0,6 litros.

Para la masa de evaporación (MEv), se requiere de dos vasos precipitados con 1 kilogramo de muestra cada uno. Esto equivale a aproximadamente 900 mL de relave por vaso, pero para no tener confusión en el resultado lo aproximaremos a 1 litro por vaso. Con esto se tiene que para la masa de evaporación se requerirá de un total de 2 litros.

Finalmente, para la muestra almacenada en la universidad (Alm), se requiere de una gran cantidad de relave con el cual igualar las condiciones encontradas en el tranque. En este caso, se pensó en utilizar 15 litros de relave y almacenarlo para las 2 pruebas de análisis de COV's.

Para el estudio de cenizas, se utilizará el mismo material ocupado y secado de los sólidos totales, por lo cual no se utilizará un nuevo material.

Al realizar la suma del relave necesario para las pruebas, tenemos:

$$\textit{Relave total} = SS + ST + MEv + Alm$$

$$\textit{Relave total} = 1,5 L + 0,6 L + 2 L + 15 L$$

$$\textit{Relave total} = 19,1 L$$

Por lo tanto, la cantidad mínima de relave que se debe obtener de la minera es de 19,1 litros

Ya obtenidas las muestras de relave, se procede a caracterizarlas, para lo cual se realizaron pruebas de sólidos sedimentados, sólidos totales y cenizas totales.

3.3 Sólidos sedimentados

El análisis de sólidos sedimentados sirve para medir cuanto es el material sólido de la muestra que es capaz de sedimentar o precipitar en un tiempo determinado. Para este proceso se utiliza el cono de Imhoff, un cono que está graduado desde la base y que se utiliza para estos procesos en muestras de residuos industriales líquidos (RILes) (Quijada, 2021).

Para este caso, se realizaron 3 pruebas (triplicado) de ensayos de sólidos sedimentados en conos de Imhoff llenados hasta los 500 mL, y se dejó decantar por 10 días cada ensayo. Para obtener el cálculo de cuanto es el volumen que precipitó se ocupa la ecuación 12:

$$\% \text{ volumen} = \left(\frac{L1}{L0} \right) \times 100 \quad (12)$$

Donde:

L0= Volumen total de la muestra en el cono

L1= Volumen que ocupa el material precipitado



Figura 3.4: Conos de Imhoff utilizados. Fuente: Elaboración propia

Para evitar los problemas de decantación y evaporación en el bidón y los conos, se agitó fuertemente el bidón antes de depositar el relave sobre los conos logrando una muestra homogénea y luego se taparon los conos de Imhoff con papel aluminio para evitar la evaporación y pérdida de agua.

3.4 Sólidos totales

Con los sólidos totales podemos determinar la cantidad de solidos sedimentados más la cantidad de solidos disueltos en las muestras, evaporándolo a una temperatura definida (Mencias, 2018). Para este trabajo se realizaron 6 ensayos de 100 mL de relave, los cuales se dejaron secar entre 74 y 76 horas a 50° C para evaporar toda el agua contenida en las muestras y luego poder caracterizar las muestras de relave obtenidas. La forma de calcular el porcentaje de material solido encontrado en el relave se calcula mediante la ecuación 13:

$$\% \text{ solidos totales} = \left(\frac{G2-G0}{G1-G0} \right) \times 100 \quad (13)$$

Donde:

G0= Masa del vaso vacío seco en gramos

G1= Masa del vaso con la muestra húmeda en gramos

G2= Masa del vaso con la muestra seca en gramos

3.5 Cenizas totales

La prueba de ceniza lo utilizamos para determinar el porcentaje de materia orgánica e inorgánica obtenido al momento de calcinar la muestra ya que, al elevar la temperatura de la muestra a los 500 °C, toda materia orgánica es calcinada y eliminada de los crisoles que la contiene (Aguilar, 2019).

El proceso utilizado requirió de preparar 4 ensayos obtenidos de 4 vasos diferentes de la prueba de solidos totales, de los que se sacó la cantidad de 1 gramos y se depositó en un crisol cada muestra por separado. Después se llevó a una mufla a 500° C por 7 horas para calcinar toda materia orgánica presente. El cálculo de cenizas totales se realiza ocupando la ecuación 14:

$$\% \text{ cenizas totales} = \left(\frac{(m2-m0)}{(m1-m0)} \right) \times 100 \quad (14)$$

Donde:

M0= Masa crisol

M1= Masa crisol + muestra

M2= Masa crisol + ceniza.

De esta forma, se obtiene el porcentaje de la materia inorgánica presente en la muestra, y al restar $100 - \% \text{ cenizas totales}$ obtendremos el de la materia orgánica presente en la muestra.

3.6 Masa de evaporación

La masa de evaporación se realizó para observar si había algún efecto en la evaporación del relave, comparándola con agua potable (agua de la llave) y agua destilada. Para esto se tomaron 2 muestras de relave para comparar y comprobar el efecto de evaporación frente a las otras aguas descritas anteriormente, teniendo una masa de cada muestra (relaves, agua potable y agua destilada) igual a 1 kilogramo sin contar la masa del recipiente.

Estas muestras fueron situadas al exterior, como se muestra en la Figura 3.5, en un lugar techado para evitar exceso de hojas y partículas que contaminen las muestras y el efecto que pudiese tener posibles lluvias en el relleno de los recipientes que contenían las muestras. La decisión de dejar las muestras a la intemperie y no al interior del laboratorio fue para que tuviera un efecto similar al que se tiene en un depósito de relave, donde este está expuesto a todas las condiciones climatológicas.

Por último, se tomó registro de la masa cada 10-15 días y se observó cuanto se fue evaporando en cada muestra, comparándola con la masa inicial.



Figura 3.5: Inicio de la muestra para análisis de masa evaporada. Fuente: Elaboración propia.

3.7 Análisis de COV's

Para determinar los COV's contenidos en las muestras, se utilizó el cromatógrafo de gases con detector de masa acoplado a un desorbedor térmico (TD-GC/MS), para el cual se analizaron 3 muestras diferentes. La primera de ellas fue la muestra de relave almacenada en la universidad (Figura 3.6) proveniente de la minera SCM Paicaví S.A. del cual con una jeringa se tomó una muestra del aire a 5-10 centímetros de la superficie del líquido el cuarto día que fue almacenado.

La segunda muestra corresponde al mismo relave almacenado, pero 63 días después para observar que ocurrió con los COV's que se sigue emitiendo y compararlos con los encontrados en la primera muestra. La muestra fue tomada de igual forma que la anterior, a 5-10 centímetros de la superficie del líquido.



Figura 3.6: Balde con muestra para análisis de COV's. Fuente: Elaboración propia

Por último, la tercera muestra proviene directamente del embalse de relaves de la minera, en la cual se dejó por 24 horas, una campana metálica con aberturas en la parte superior flotando en el depósito relave lo más cerca posible del tubo de descarga de relave como se muestra en la Figura 3.7. El procedimiento de esta muestra consistió en dejar la campana completamente sumergida para que el gas generado dentro de ella no pueda escapar por la parte inferior. Después, dicha campana se llenó con gas nitrógeno para tener un ambiente inerte dentro de esta y eliminar toda molécula que se encontraba dentro antes del proceso y al día siguiente solo capturar gas generado durante las 24 horas. Finalmente, al transcurrir el tiempo, por una de las aberturas se succiona el aire de dentro y se almacena en bolsas de muestras Tedlar (SKC) para posteriormente obtener la muestra necesaria para el TD-GC/MS.



Figura 3.7: Campana metálica puesta en el embalse de relaves. Fuente: Elaboración propia

La composición de los COV's determinada en el cromatógrafo de gases se realizó mediante la secuencia metodológica de análisis descrita en el estudio de Hernández y otros (2018), del cual finalmente se obtuvo la identificación de los COV mediante la utilización del paquete del software Chromeleon con la biblioteca NIST utilizando tiempos de retención estándar, logrando un informe de “cromatograma y resultados”.

3.8 Modelos y ecuaciones de difusión de COV's

Para poder obtener una aproximación a un modelo matemático, en este informe se presentarán diferentes ecuaciones que otros autores consideraron para poder modelar la difusión de los COV's en el ambiente. Esto se realizará considerando las ecuaciones descritas en el marco teórico y los resultados de temperatura, humedad relativa y la información de los COV's presentados en este estudio.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Sólidos sedimentados

A continuación, se presentará la tabla 4.1 con los resultados obtenidos en el cono de Imhoff.

Tabla 4.1: Porcentaje de material sedimentado del relave. Fuente: Elaboración propia

Muestra	L0 Total (mL)	L1 Sólido (mL)	L2 Líquido (mL)	% en volumen
1	500	120	380	24,00%
2	500	122	378	24,40%
3	500	125	375	25,00%

Se puede observar en la tabla 4.1 que no hay gran variación en el volumen de los sólidos en las muestras 1 y sus duplicados (muestra 2 y 3), obteniendo en promedio un volumen de 24,5% de sólidos sedimentados en el relave. En base a esta información, se puede decir que el relave contiene una gran cantidad de líquido, correspondiente a prácticamente 3/4 del volumen total como se puede observar en la figura 4.1.



Figura 4.1: Muestra sedimentada en conos de Imhoff. Fuente: Elaboración propia

4.2 Sólidos totales

El material obtenido en el análisis de sólidos totales corresponde a la diferencia en masa entre el relave fresco y seco, obteniendo los resultados presentados en la tabla 4.2:

Tabla 4.2: Resultado análisis de sólidos totales. Fuente: Elaboración propia

Muestra	Porcentaje de sólidos totales
1	15,94%
2	15,32%
3	15,99%
4	14,56%
5	16,88%
6	15,45%

Al observar los resultados de la Tabla 4.2, se establece que el porcentaje de sólidos totales varía entre un 14,5 y 16,8%, llegando a un promedio de 15,69% en masa logrando un relave seco como se muestra en la figura 4.2. En el anexo 1 se puede observar la tabla completa con los valores de G0, G1 y G2.



Figura 4.2: Vasos precipitados con la muestra seca de los análisis sólidos totales. Fuente: Elaboración propia

Al igual que en los sólidos sedimentados, se puede observar que los sólidos totales presentes en el relave tienen un bajo valor porcentual, debido principalmente a la gran cantidad de agua que poseen. Si intentamos definir este relave con algunos de los presentados en el marco teórico, no encaja con ninguno ya que todos esos casos hablan de un porcentaje de sólidos mayor al 50%, por lo que este

relave se cataloga como un relave tradicional. De todas formas, esto es razonable, ya que la empresa no realiza ningún proceso de recuperación de agua en los relaves antes de ser depositados al embalse, por lo tanto, toda esta agua llegará a caer en el depósito de relave. Una publicación realizada por Rodríguez, y otros (2006) analizó la granulometría que hay en la zona de playa formada en la descarga del relave hacia el depósito, en donde un relave con 16% de concentración de sólidos tiene una mejor efectividad en la clasificación de la granulometría comparada a concentraciones de relave de un 26 y 32% teniendo mejores resultados en la distribución de permeabilidad (Rodríguez, Oldecop, & Castillo, 2006).

4.3 Cenizas totales

En la medición de cenizas se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla 4.3:

Tabla 4.3: Resultados de cenizas totales. Fuente: Elaboración propia

Muestra	% cenizas totales	% materia orgánica
2	95,06	4,94
3	98,35	1,65
5	95,54	4,46
6	95,11	4,89

Al observar la Tabla 4.3 notamos el alto porcentaje de cenizas que contienen las muestras, debido a que la gran mayoría corresponde a materia inorgánica como roca y minerales provenientes de la mina, pero también hay una pequeña cantidad calcinada correspondiente a materia orgánica, la cual, por los análisis químicos posteriores podemos decir que corresponden a compuestos orgánicos ocupados como agentes químicos en la flotación. En el Anexo 2 se puede encontrar la información completa de los datos obtenidos, además en la figura 4.3 se puede comparar el estado del relave seco y el relave calcinado.



Figura 4.3: Relave seco (Izquierda) y relave calcinado (Derecha). Fuente: Elaboración propia

Gracias a este análisis se puede comprobar la existencia de la materia orgánica presente en los relaves, y que esto debe ser agregado en algún momento en el proceso, ya que todo lo que compone la roca procesada pertenece a minerales o material inorgánico. En el estudio de Rostad y otros (2011), hablaron de la gran cantidad de materia orgánica agregada al proceso de molienda, en donde la cantidad de agentes químicos por año puede superar las 1000 toneladas para una producción mensual de 110 mil toneladas de mineral (U.S. Environmental Protection Agency, 1994), en el que obtuvieron una concentración relativamente alta de carbono orgánico disuelto logrando una concentración mayor a 20 mg/L en las aguas superficiales.

4.4 Masa de evaporación

Antes de observar los resultados de la evaporación de las muestras, es importante conocer cuáles fueron las condiciones ambientales de temperatura y humedad del año 2021 del lugar donde se realizó la experimentación para así poder hacer un análisis más a fondo de lo que ocurrió en este ensayo.

En la figura 4.4, podemos observar las temperaturas máximas, mínimas y sus respectivos promedios que hubo en la ciudad de Curicó, lugar que se encuentra a 60 km al noreste de la mina chéptica. De este gráfico es importante destacar las temperaturas registradas en el inicio del experimento, correspondientes a julio, y el aumento considerable ocurrido a mediados de septiembre, ya que esto generó un cambio en análisis de evaporación.

Datos históricos de Temperatura en Curicó año 2021

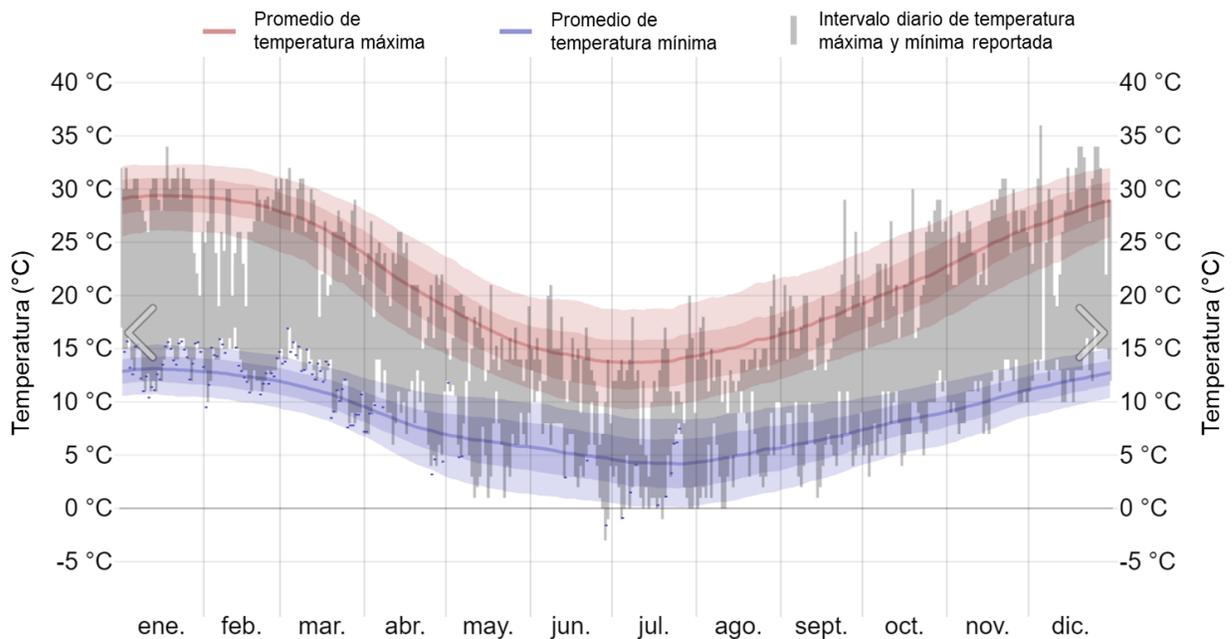


Figura 4.4: Temperatura de Curicó año 2021. Fuente: Weather Sparck

En la figura 4.5 tenemos la humedad relativa de la ciudad de Curicó, presentada como media mensual durante todo el año 2021. La importancia de conocer la humedad en el efecto de la evaporación es porque al tener una alta humedad relativa, el ambiente no admite tanta evaporación por encontrarse casi “saturada”, por lo que la evaporación es lenta. Por el contrario, cuando la humedad relativa es baja, hay poco vapor de agua en el ambiente, por lo que la evaporación es más rápida.

Al hacer la misma comparación entre julio y septiembre, se nota la disminución de la humedad relativa hacia finales de año, lo que, al incluir el aumento de la temperatura, propicia a un aumento en la evaporación de agua en el ambiente.

Posteriormente, en la figura 4.6 podemos observar los resultados del análisis de evaporación, los que tienen como fecha inicial el día 2-07-2021, y final el día 5-10-2021. En dicha figura, los días se verán como números seguidos, lo que corresponde a 94 días de análisis.

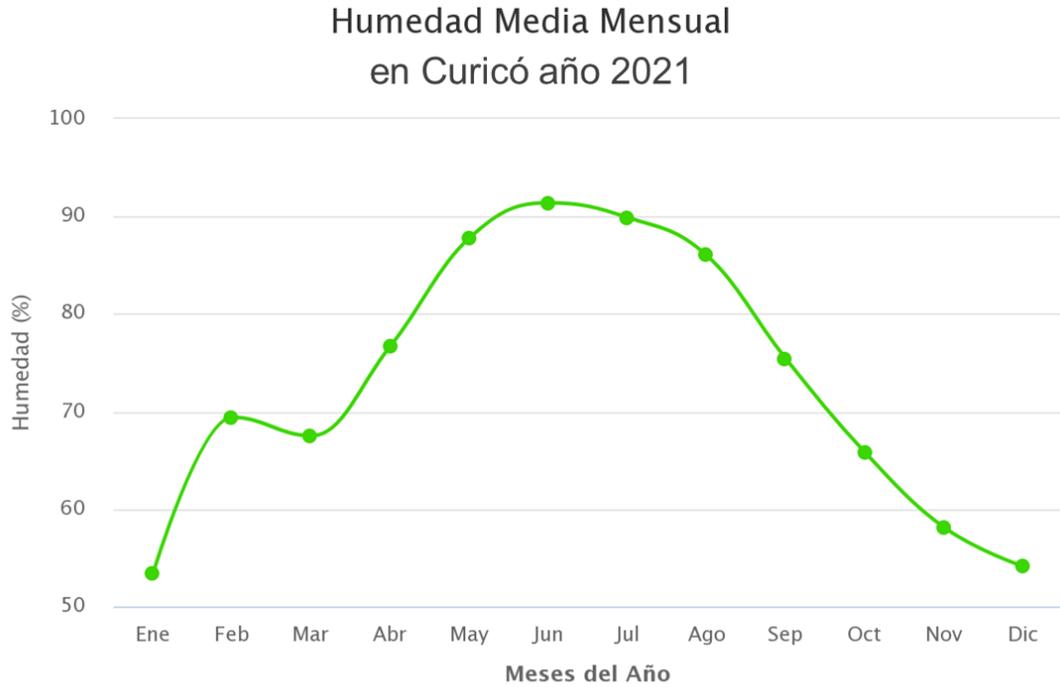


Figura 4.5: Humedad relativa media mensual de Curicó año 2021. Fuente: Dirección meteorológica de Chile.

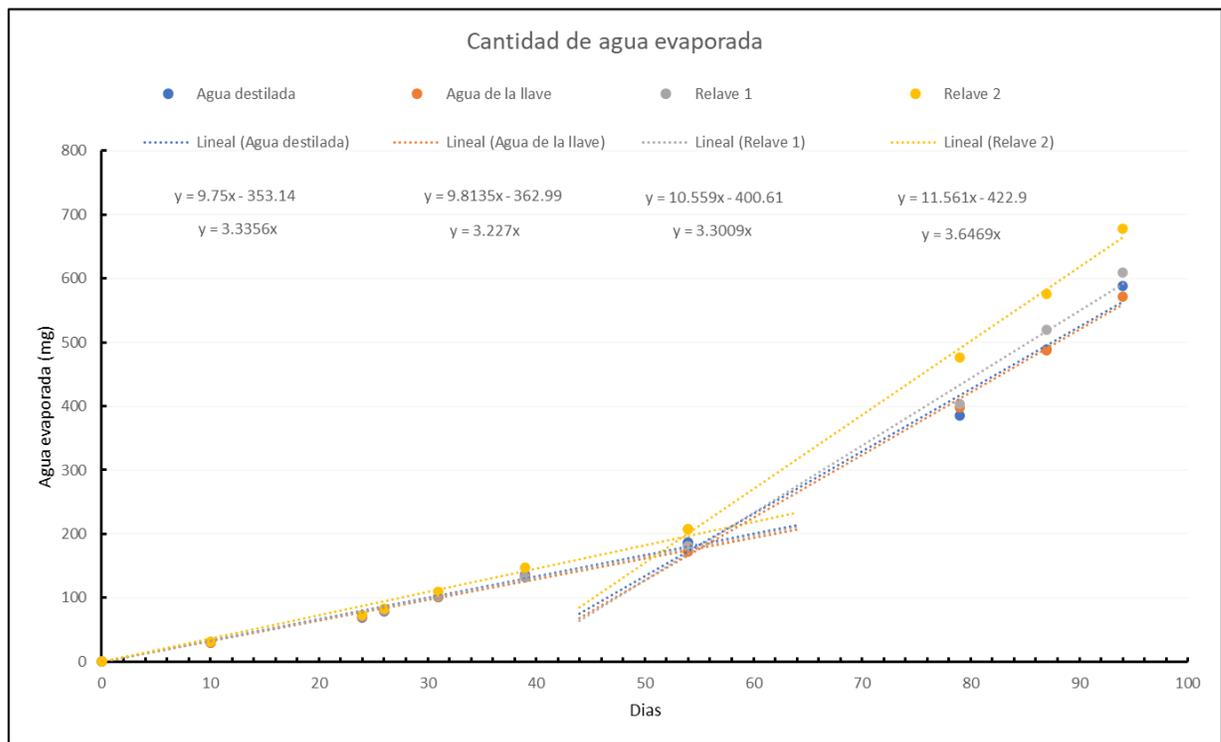


Figura 4.6: Gráfica de cantidad de agua evaporada en gramos. Fuente: Elaboración propia

En la Figura 4.6, podemos observar a simple vista que de las muestras Relave 1 y Relave 2 se evapora más rápido, observándose también que las líneas de tendencia para estas 2 poseen una pendiente más alta que para el agua destilada y agua de la llave. Por otro lado, se puede observar un cambio en las pendientes entre los días 50 y 70, esto debido a lo mencionado anteriormente sobre las figuras 4.4 y 4.5, donde en la época de septiembre comenzó a aumentar la temperatura y disminuir la humedad relativa de la zona y por ende a evaporarse una mayor cantidad de agua de todas las muestras. No se logró tener una medición en el día 70 aproximadamente, ya que esa fecha corresponde a la semana del 18 de septiembre en Chile, y la Universidad se encontraba cerrada por las fiestas Patrias durante toda la semana.

En la figura 4.7 se muestra el estado final de las muestras, las que al compararlas con la figura 3.5 se nota como el agua de las muestras disminuyó y también se ve unas tonalidades diferentes en cada uno de los vasos.

En el Anexo 3 se podrá encontrar los valores obtenidos de la masa evaporada en los días medidos correspondientes.

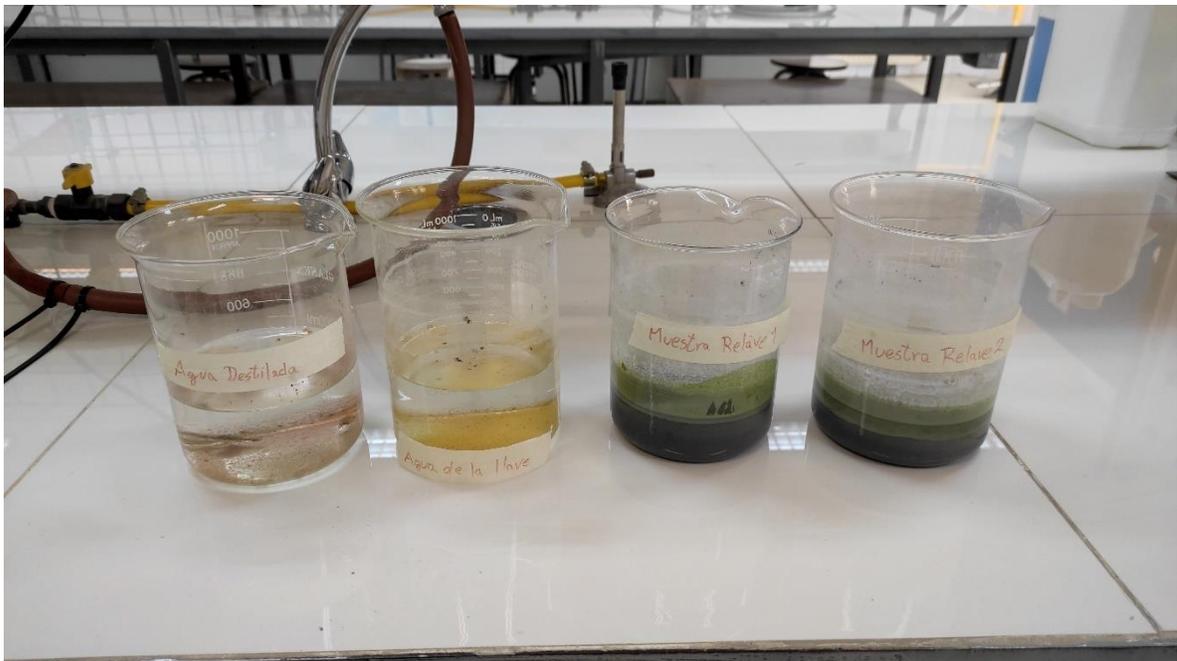


Figura 4.7: Muestras de análisis de evaporación en su observación final. Fuente: Elaboración propia

4.5 Análisis de COV's

Los análisis realizados a la muestra en laboratorio y muestra in-situ en el embalse de relaves mostraron una alta gama de COV's captados por el TD-GC/MS. En la Tabla 4.4 se mostrarán los compuestos detectados en cada etapa, identificando su fórmula química, la familia a la que pertenecen, solubilidad en el agua, polaridad del compuesto en base a su estructura química y la constante de Henry. Además, en la Tabla 4.5 se encontrarán los reactivos utilizados por parte de la minera en la concentración de los minerales en la etapa de flotación. Los datos de las moléculas como solubilidad y constante de Henry fueron obtenidos de las bases de datos de ChemSpider y PubChem. En el anexo 4 se podrá encontrar los resultados arrojados por el Cromatógrafo de gases para cada análisis descrito.

Tabla 4.4: Análisis de COV's detectados para muestras de laboratorio inicial, final y muestra in-situ del embalse de relave. Fuente: Elaboración propia

Análisis inicial muestra almacenada en laboratorio							
COVs	Fórmula química	Familia	Solubilidad agua (mg/L)(25°C)	Polaridad	Cte. de Henry (atm-m ³ /mole) (25°C)	Odor Threshold (ppm)	Referencia
(2-Aziridinylethyl)amine	C ₄ H ₁₀ N ₂	Amina	1,00E+06	No polar	2,62E-10	-	-
Carbon dioxide	CO ₂	Anhidro	2,57E+04	No polar	1,52E-02	-	-
Pentane, 2-methyl-	C ₆ H ₁₄	Alcano	66,35	No polar	2,03E+00	7,0	Nagata (2012)
2-Hexanamine, 4-methyl-	C ₇ H ₁₇ N	Amina	1,52E+04	No polar	4,15E-05	-	-
Ethyne, fluoro-	C ₂ HF	Alquino	4,99E+04	Polar	4,84E-02	-	-
Acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	Ác. carboxílico	1,00E+06	Polar	1,00E-07	0,0060	Nagata (2012)
Cyclobutene, 2-propenylidene-	C ₇ H ₈	Ciclo alcano	71,95	No polar	3,08E-03	-	-
Cyclotrisiloxane, hexamethyl	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	Siloxano	1,571	No polar	6,35E-02	-	-
Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	Siloxano	0,005	No polar	1,17E-01	-	-
2-Trifluoroacetoxydodecane	C ₁₄ H ₂₅ F ₃ O ₂	Alcano	0,09269	Polar	3,12E-02	-	-
Cyclopentasiloxane, decamethyl-	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	Siloxano	0,04646	No polar	4,00E-01	-	-
Dodecanoic acid, 3-hydroxy-	C ₁₂ H ₂₄ O ₃	Ác. carboxílico	321,3	Polar	1,77E-10	-	-
3-Trifluoroacetoxypentadecane	C ₁₇ H ₃₁ F ₃ O ₂	Ester	0,002903	Polar	7,29E-02	-	-
Tetradecanal	C ₁₄ H ₂₈ O	Aldehído	0,4852	Polar	3,79E-03	-	-

Pentadecanal-	C ₁₅ H ₃₀ O	Aldehído	0,1556	Polar	5,35E-03	-	-
Ethanol, 2-(9-octadecenyloxy)-, (Z)-	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	Alcohol	0,02258	No polar	6,89E-07	-	-
1-Hexadecanol	C ₁₆ H ₃₄ O	Alcohol	0,0134	No polar	7,28E-05	< 0,00077	Nagata (2012)
Análisis final muestra almacenada en laboratorio							
(R)-(-)-2-Amino-1-propanol	C ₃ H ₉ NO	Alcohol	1,00E+06	Polar	4,88E-10	-	-
Carbon dioxide	CO ₂	Anhidro	2,57E+04	No polar	1,52E-02	-	-
Pentane	C ₅ H ₁₂	Alcano	49,76	No polar	1,25E+00	1,4	Nagata (2012)
Pentane, 2-methyl-	C ₆ H ₁₄	Alcano	14	No polar	1,71E+00	7,0	Nagata (2012)
Pentane, 3-methyl-	C ₆ H ₁₄	Alcano	17,9	No polar	1,68E+00	8,9	Nagata (2012)
4-Fluorohistamine	C ₅ H ₈ FN ₃	Amina	1,00E+06	Polar	6,61E-10	-	-
Phenethylamine, p,α-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₅ N	Amina	8412	No polar	1,19E-06	-	-
Análisis muestra in-situ en embalse de relaves							
Pentane	C ₅ H ₁₂	Alcano	49,76	No polar	1,25E+00	1,4	Nagata (2012)
Butane, 2,2-dimethyl-	C ₆ H ₁₄	Alcano	18,4	No polar	1,52E+00	20	Nagata (2012)
Pentane, 2-methyl-	C ₆ H ₁₄	Alcano	14	No polar	1,71E+00	7,0	Nagata (2012)

Pentane, 3-methyl-	C ₆ H ₁₄	Alcano	17,9	No polar	1,68E+00	8,9	Nagata (2012)
Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	Aldehído	96	Polar	7,34E-04	0,00224	Zhu (2016)
Benzothiazole	C ₇ H ₅ NS	Aromático	4300	Polar	3,74E-07	-	-
Pterin-6-carboxylic acid	C ₇ H ₅ N ₅ O ₃	Ác. carboxílico	1,00E+06	Polar	4,10E-22	-	-
D-Allose	C ₆ H ₁₂ O ₆	Aromático	1,00E+06	No polar	1,62E-26	-	-
Melezitose	C ₁₈ H ₃₂ O ₁₆	Aromático	1,00E+06	No polar	4,10E-30	-	-
9-Hexadecenoic acid	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	Ác. carboxílico	0,1334	Polar	9,74E-06	-	-
n-Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Ác. carboxílico	4,00E-02	Polar	2,00E-05	-	-

Tabla 4.5: Reactivos químicos utilizados en proceso de flotación. Fuente: SCM Paicaví S.A.

Nombre reactivo	Composición química	Tipo	Uso
SF-114	Isobutil xantato de sodio (C ₅ H ₉ NaOS ₂)	Colector	Flotación colectiva minerales sulfurados de cobre, hierro, molibdeno, plomo, zinc, y metales nativos como oro y plata.
S-524	Ditiofosfato de sodio (Na ₃ PS ₂ O ₂)	Colector	Flotación de minerales sulfurados de cobre y molibdeno
208	Di(etil–secbutil) – ditiofosfato de sodio (C ₆ H ₁₄ NaO ₂ PS ₂)	Colector	Flotación de minerales sulfurados y minerales de oro y plata
F-1012	Polipropilenglicol éster (C ₆ H ₁₂ O ₄)	Espumante	Generación y estabilización de la espuma
Cal	Óxido de calcio (CaO)	Modificador	Regular pH

En la Tabla 4.4 podemos observar la variedad de COV's detectados por el TD-GC/MS de la muestra de relave fresco al llegar al laboratorio, donde podemos divisar una variada cantidad de familias volatilizadas. Al comparar estos COV's entre el análisis inicial y final de la muestra de laboratorio, se puede ver que disminuye la cantidad de compuestos detectados y que solo 2 compuestos se repiten, siendo estos el Carbon dioxide y el Pentane, 2-methyl-. Con esto podemos decir que los compuestos detectados en el primer análisis que no aparecieron en el final se volatilizaron completamente.

De lo anterior se puede inferir que los COV's desaparecen de la matriz inicial (muestra) a medida que pasa el tiempo. Esta situación está asociada especialmente a las condiciones ambientales descritas en las figuras 4.4 y 4.5 correspondientes a temperaturas y humedad relativa, permitiendo que estas moléculas se emitan al ambiente y se difundan en el fluido natural que lo envuelve (aire). Estas características de los COV están estudiadas en base a las constantes de Henry (partición entre fase acuosa y gaseosa), solubilidad y polaridad de las moléculas (Wang, y otros, 2020).

Posteriormente, al comparar estos datos con el análisis in-situ se observa que hay mucha relación con los datos del análisis final por los tipos de compuestos orgánicos encontrados, como por la variedad de familias. Esto puede deberse a que la campana de la cual se colectó la muestra gaseosa se encontraba a aproximadamente 100 metros de la boca de descarga del relave, por lo que en el trayecto se pueden haber volatilizado los otros compuestos encontrados en la primera sección de la Tabla 4.4.

Ahora bien, si comparamos todos estos compuestos orgánicos con los reactivos de flotación presentados en la tabla 4.5, podemos ver que no hay ninguno con la misma ecuación o estructura química, aunque podemos identificar similitud con una familia correspondiente al éster proveniente del espumante de la flotación. Referente a este tema, la publicación de Rostad (2011) en el cual buscan aislar ciertas moléculas orgánicas de las aguas de un proceso de molienda, esperando encontrar el colector xantato que ocupaban como colector o alguna de sus formas degradadas, se concluyó que la gran cantidad de moléculas orgánicas no se atribuían a ninguno de los compuestos aislados por su estudio, por lo que presumen que los agentes espumantes, por su contenido de alcohol, y el almidón ocupado como depresante son los contribuyentes de la mayor parte de la carga orgánica en las aguas pero sin lograr identificar exactamente de qué compuesto provienen (Rostad, Schmitt, Schumacher, & Leiker, 2011).

Respecto a los compuestos volatilizados, muchos de los detectados corresponden a compuestos odorantes, como los que vienen de las familias aromáticas, aldehídos, ésteres, etcétera, los que dependiendo de la concentración en la que se encuentren se puede detectar por el olfato humano y provocar molestias. Este rango o umbral mínimo de detección es llamado *Odor Threshold*, el cual ha sido estudiado por varios autores (Nagata, 2012) (Morales, Luna, & Aparicio, 2005) (Zhu, Wang, & Shoemaker, 2016) (Reiners & Grosch, 1998), los que han encontrado la concentración mínima en PPM volumétrico o másico de algunos COV's con el que estos puede ser perceptible por una persona.

4.6 Modelo y ecuaciones de difusión de COV's

En este apartado, se conversará sobre las ecuaciones principales que gobiernan la difusión de los compuestos orgánicos volátiles en el ambiente. Para ello, se dejará de lado las condiciones de borde que hacen al modelo para facilitar la comprensión y análisis de la lectura.

Las ecuaciones descritas en el estado del arte y las que se proponen a continuación, dicen relación con buscar un posible modelo matemático que permita determinar la difusión de los COV en el ambiente, el cual por las características ambientales que posee (humedad relativa y temperatura) se comporta como un fluido dinámico por la acción de un vector que es el viento.

Al referirse o estudiar la difusión de diferentes fluidos se busca trabajar con la ley de Fick, donde Bai, y otros (2020), sugieren aplicar la ley de Fick fraccional espacial, ya que esta puede describir con mayor precisión la difusión anómala en la ingeniería. Por lo tanto, para describir la difusión anómala de los COV, ellos establecen un modelo de difusión fraccional espacial mediante la introducción de la ley de Fick fraccional.

Para esto, se utilizó la siguiente ecuación de transferencia de masa representada en la ecuación 15 (Cussler, 1997):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot J \quad (15)$$

Donde:

C= Concentración de COV en el material (mg/m³).

t= Tiempo (s).

J = Flujo de masa de difusión ($\text{mg}/\text{m}^3\text{s}$).

Después, la ley de Fick fraccional corresponde a la ecuación 16 (Kim, y otros, 2006):

$$J = -D \left[r \frac{\partial^\beta C}{\partial x^\beta} - (1 - r) \frac{\partial^\beta C}{\partial (-x)^\beta} \right], \quad 0 < \beta < 1 \quad (16)$$

Donde:

D = Coeficiente de difusión del COV en el material (m^2/s).

x = Corresponde a la coordenada (m).

r y $1-r$ = Coeficientes de ponderación de la probabilidad de transferencia hacia arriba y abajo respectivamente.

En este caso, los autores presentan un material de construcción que puede emitir COV por una parte superior e inferior, por esto la existencia de r y $1-r$. Además, β y $\frac{\partial^\beta C}{\partial x^\beta}$, $\frac{\partial^\beta C}{\partial (-x)^\beta}$ corresponden a operadores de la derivada fraccionaria de Caputo (Bai, y otros, 2020).

La ecuación 17 corresponde a la ecuación de difusión fraccional del espacio unidimensional al sustituir la ecuación 16 en la 15:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D \left[r \frac{\partial^\beta C}{\partial x^\beta} + (1 - r) \frac{\partial^\beta C}{\partial (-x)^\beta} \right] \right\}, \quad 0 < \beta < 1 \quad (17)$$

Estas ecuaciones son definidas por el autor para materiales sólidos de construcción, para poder evaluar la difusión del COV en un ambiente interior. Otros autores (Haghighat & Zhang, 1999) establecieron las siguientes suposiciones para poder calcular la concentración de COV en la superficie:

- Para cualquier material, existe una fuente de COV con una concentración característica C_o , que depende del contenido del material, la edad y la estructura, pero independiente de la carga y las condiciones ambientales. El aire inmediatamente adyacente a la superficie del material contiene la concentración del COV superficial C_s .
- Para materiales sólidos, C_s se descompone muy lentamente por lo que puede ser tratado como una constante durante cierto periodo de tiempo. Es proporcional a distintos parámetros como la concentración de la fuente de COV (C_o), y una función

de la temperatura y la humedad relativa. Además, se puede medir utilizando el método *static headspace*.

Adicionalmente, Haghghat & Zhang consideran la emisión de COV's desde materiales líquidos como se representa en la ecuación 18, donde la concentración del COV (C_s) está en función del tiempo $C_s=f(t)$. En la superficie, el material húmedo recién aplicado posee una concentración del COV inicial igual a la presión de vapor saturada del COV específico (C_{so}), el cual está en función de la temperatura, humedad y la concentración del COV en el interior (C_o). A medida que pasa el tiempo, la presión de vapor del COV disminuye gradualmente (Tichenor, y otros, 1993). Si la superficie fresca posee una concentración de COV de C_{so} y una masa inicial por unidad de área de COV aplicado (M_o), la concentración C_s durante el envejecimiento será proporcional a la masa de COV restante ($M(t)$).

$$C_s(t) = C_{so} \left(\frac{M(t)}{M_o} \right) \quad (18)$$

De esta forma, los autores definieron que la tasa de emisión puede ser calculada basada en la transferencia de masa interior o exterior, mostrado en la ecuación 19 (Haghghat & Zhang, 1999).

$$m = h_s(C_o - C_s) = h_m(C_s - C_\infty) \quad (19)$$

Donde:

m = Tasa de emisión de masa en un tiempo t ($\text{mg}/\text{m}^2\text{h}$).

C_s = Concentración de COV superficial en el tiempo t (mg/m^3).

C_o = Concentración de COV interior en el tiempo t (mg/m^3).

C_∞ = Concentración de COV en el flujo de aire (mg/m^3).

h_s = Coeficiente de transferencia de masa de COV interior (m/h).

h_m = Coeficiente de transferencia de masa de COV exterior (m/h).

La transferencia de masa interior está determinada por las propiedades físicas y químicas del material, mientras que el proceso de emisión de material exterior involucra procesos de evaporación, difusión, convección, absorción, desorción, etc. (Haghghat & Zhang, 1999)

La ecuación 19 se puede comparar con la ecuación 2, considerando los mismos parámetros, con la única diferencia que la ecuación 2 considera el área de emisión.

Haghighat & Zhang establecieron otras suposiciones para la tasa de transferencia de masa de los COV al exterior (h_m) ya que en la capa límite habian numerosos parámetros que influyen en el proceso de emisión, como lo son la difusión, la convección forzada, la convección natural y la adsorción-desorción. Estas suposiciones fueron:

- Sin reacciones químicas, sin desorción ni adsorción.
- Las superficies de los materiales tienen una rugosidad uniforme y se aplica una capa fina en el caso de materiales húmedos.
- El flujo de corriente está en estado estacionario sobre la superficie.
- Concentración uniforme de COV en el aire ambiente.
- No hay diferencia de temperatura entre el aire y las superficies del material.
- En el caso del cálculo de TVOC (compuestos orgánicos volátiles totales), la difusividad del componente más abundante se utiliza como la difusividad de TVOC, D .
- La viscosidad estática del material húmedo es mucho mayor que la viscosidad estática del flujo de corriente $\mu_l \gg \mu_g$.

En base a esto, podemos descartar ciertos fenómenos, como la convección natural entre la superficie y el aire por la diferencia de temperatura. Aunque haya una gran diferencia entre la densidad de los COV que la del aire, la migración causada por la fuerza de gravedad es insignificante comparada con la turbulencia y las diferencias de concentración (Haghighat & Zhang, 1999). Esto se debe a los diámetros relativamente pequeños de las moléculas de COV's y a la colisión aleatoria entre el COV y la molécula de aire (Nazaroff & Cass, 1989).

Por último, para poder calcular el coeficiente de transferencia de masa de COV al exterior (h_m) utilizamos el número de Sherwood (Sh), el cual a su vez está definido en función del número de Reynolds (Re) y Schmidt (Sc) que caracterizan la mecánica de fluidos (Goldstein & Cho, 1995) (Luo & Niu, 2004). Además, suponiendo un flujo laminar de aire sobre el plano de la superficie

de la fuente, el h_m viene dada por la expresión en la ecuación 20 (Wei, Mandin, & Ramalho, 2018):

$$h_m = \frac{D}{l} \times Sh = \frac{D}{l} \times 0,664 Sc^{1/3} \times Re^{1/2} = 0,664 \frac{D}{l} \times \left(\frac{\mu}{\rho D}\right)^{1/3} \times \left(\frac{\rho v l}{\mu}\right)^{1/2} \quad (20)$$

Donde:

l = Longitud característica (m).

μ = Viscosidad dinámica del aire (Kg/(m×s)).

ρ = Densidad del aire (Kg/m³).

v = Velocidad característica del aire (m/s).

De esta manera, podemos observar cambios en el h_m con diferentes temperaturas debido a cambios en el coeficiente de difusión del COV, densidad y viscosidad dinámica del aire. Este impacto que tiene la temperatura en el coeficiente de difusión de un gas no polar entre temperaturas bajas y moderadas lo podemos observar en la ecuación 21 (Wei, Mandin, & Ramalho, 2018):

$$D = \frac{10^{-7} \times T^{1,75} \times \sqrt{\left(\frac{1}{M_a} + \frac{1}{M_g}\right)}}{P \times \left(V_a^{1/3} + V_g^{1/3}\right)^2} \quad (21)$$

Donde:

P = Presión atmosférica (atm).

V_a y V_g = Volúmenes molares de aire y COV a sus temperaturas de ebullición normales, respectivamente (cm³/mol).

M_a y M_g = Pesos moleculares del aire y del COV, respectivamente (g/mol).

Estas ecuaciones descritas, son las que bibliográficamente se acercan a poder predecir la difusión de COV en ambientes no controlados, dado que el problema propuesto en esta investigación es en un ambiente abierto. Pero debemos dejar claro que en base a nuestros resultados hay difusión de COV al ambiente, los que por sus características odorantes o no odorantes si pueden afectar el ambiente alrededor del proceso productivo de la minera.

5. CONCLUSIONES

Como se logró observar en los resultados, se puede encontrar materia orgánica en los relaves mineros, proveniente principalmente de los reactivos de flotación ocupados en las plantas de procesamiento mineral, los que se evidencian por su estructura química que se puede asociar a la materia orgánica utilizada en el proceso de flotación de la minera.

Se observa una diferencia notoria entre la evaporación de las aguas del relave en comparación a agua destilada y agua de la llave, evaporándose entre un 4 y un 13% más rápido al comparar las pendientes de las líneas de tendencia. Este porcentaje puede estar dado por la masa de materia orgánica encontrada en las muestras y que se pueden transformar en COV volatilizándose desde las propias aguas de la muestra de relave.

También se logró observar cómo en un periodo de tiempo, varios COV's son volatilizados completamente desde la fuente, ya que, a una distancia aproximada de 100 metros, muchos de los COV's capturados desde la fuente ya no son encontrados y que al pasar de los días también ocurre este mismo fenómeno.

Al observar las diferentes relaciones matemáticas, la temperatura es una de las condiciones ambientales que más influye en la emisión de los COV al ambiente, aumentando o disminuyendo gran cantidad de parámetros físicos que contribuyen a la emisión y difusión.

Por último, se encontraron ecuaciones matemáticas que pueden ser utilizadas para predecir la difusión de COV's en ambientes abiertos afectados directamente por las temperaturas y humedad relativa existente en el lugar.

6. RECOMENDACIONES

Las recomendaciones propuestas van de la mano con situaciones observadas durante el transcurso de este trabajo, y que dado al tiempo no se lograron realizar o identificar.

- Estudiar la composición química del relave seco y el relave calcinado, para validar que la diferencia en peso obtenida en el ensayo de cenizas totales no corresponda a una reacción donde se haya eliminado oxígeno u otro elemento de los minerales que lo componen. Realizar esta verificación mediante difracción de rayos X.
- Medir en otros puntos del embalse de relave los COV's emitidos para tener una mejor noción de cuantos y cuales COV son los que se mantienen y se siguen volatilizando.
- Poder medir la concentración de algunos COV en específico para ver cuál nivel a la que estarían sometido los trabajadores más cercanos al área.
- Desarrollar un modelo matemático que permita determinar la difusión de COV en ambientes abiertos afectados por las condiciones ambientales.

REFERENCIAS

- Aburto, J. (2020). *Uso del ozono para reducir las leyes de arsénico en los concentrados producidos en el proceso de flotación de sulfuros de cobre*. Memoria para optar al título de Ingeniero civil de Minas, Universidad de Talca, Curicó, Chile.
- Aguilar, S. (2019). Validación del método de calcinación en la determinación del contenido de la materia orgánica del suelo. Universidad Nacional Agraria La Molina. Obtenido de <http://repositorio.lamolina.edu.pe/handle/UNALM/4154>
- Bai, Y., Huo, L., Zhang, Y., Liu, J., Shao, H., Wu, C., & Guo, Z. (2020). A spatial fractional diffusion model for predicting the characteristics of VOCs emission in porous dry building material. *Science of The Total Environment*, 704.
- Barona, F. (2007). *Influencia de la distribución de tamaño de burbujas en la recuperación de la flotación para minerales de cobre*. Memoria para optar al título de Ingeniero civil de minas, Universidad de Chile, Santiago, Chile.
- Blake, N., & Blake, D. (2002). Tropospheric chemistry and composition | vocs: overview. *Encyclopedia of atmospheric sciences*, 2438–2445.
- Cao, J., Weschler, C., Luo, J., & Zhang, Y. (2016). Cm-history method, a novel approach to simultaneously measure source and sink parameters important for estimating indoor exposures to phthalates. *Environ. Sci. Technol.*, 50, 825-834.
- Cardelino, C., & Chameides, W. (1995). An observation-based model for analyzing ozone precursor relationships in the urban atmosphere. *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 45(no. 3), pp. 161-180.
- Carvajal Arroyo, M. (2018). *Desarrollo de una metodología para análisis de estabilidad física de depósitos de relaves*. Memoria para optar al título de Ingeniera civil, Universidad de Chile, Facultad de ciencias físicas y matemáticas, Departamento de ingeniería civil, Santiago, Chile.
- Celis, D. (2012). *Análisis del modelo del balance de agua del tranque de relaves Laguna Seca y de su impacto económico en los procesos de Minería Escondida Limitada*. Proyecto para optar al título de Ingeniero civil Químico, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Facultad de Ingeniería, Valparaíso, Chile.
- Clausen, P., Liu, Z., Kofoed-Sørensen, V., Little, J., & Wolkoff, P. (2012). Influence of temperature on the emission of di-(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) from PVC flooring in the emission cell FLEC. *Environ. Sci. Technol.*, 46, 909-915.
- COCHILCO. (2017). *Sulfuros primarios: desafíos y oportunidades*. Santiago, Chile.
- COCHILCO. (2021). *Producción cobre de mina por empresa*. Obtenido de Base de datos de producción minera: <https://www.cochilco.cl>
- Constancio Valenzuela, N. (2018). *Evaluación económica de construcción del "Proyecto embalse de relave N°3, El Arenal"*. Tesis de pregrado para optar al título de Ingeniero Civil En Minas, Universidad Andrés Bello, Santiago, Chile.
- Cortés, M. (2019). *Análisis de consolidación y secado de relaves para evaluar mejoras de recuperación de aguas en tranques de relave convencionales operados con celdas interiores*. Memoria para optar al título de Ingeniero Civil,

Universidad de Chile, Facultad de ciencias físicas y matemáticas, Departamento de Ingeniería Civil, Santiago, Chile.

- Cussler, E. L. (1997). *Diffusion, mass transfer in fluid systems* (third ed.). Cambridge, UK: Cambridge University Press.
- Donahue, N., Robinson, A., Stanier, C., & Pandis, S. (2006). Coupled partitioning, dilution, and chemical aging of semivolatile organics. *Environ. Sci. Technol.*, *40*, 2635-2643.
- Douglas, G., Ancel, A., Saille, V., Lamontagne, S., Boullemant, A., Bourrat, X., & Trefry, M. G. (2021). Thermal flux, fugitive gas emission and geotechnical instability in a complex tailings legacy site. *Chemosphere, Volume 263*(128068).
- DS N° 248. (2007). Reglamento para la aprobación de proyectos de diseño, construcción, operación y cierre de los depósitos de relaves. Chile.
- Expande. (2019). *Reducción de pérdidas de agua por retención, restauración, infiltración y/o evaporación en el depósito de relaves*. Obtenido de <https://expandemineria.cl:https://expandemineria.cl/desafios/reduccion-de-perdidas-de-agua-por-retencion-restauracion-infiltracion-y-o-evaporacion-en-el-deposito-de-relaves/>
- Goldstein, R. J., & Cho, H. H. (1995). A review of mass transfer measurements using naphthalene sublimation. *Experimental Thermal and Fluid Science*, *10*(4), 416-434.
- Goss, K., Buschmann, J., & Schwarzenbach, R. (2004). Adsorption of Organic Vapors to Air-Dry Soils: Model Predictions and Experimental Validation. *Environ. Sci. Technol.*, *38*(13), 3667-3673.
- Haghighat, F., & Zhang, Y. (1999). Modelling of emission of volatile organic compounds from building materials-estimation of gas-phase mass transfer coefficient. *Building and Environment*, *34*, 377-389.
- Hernández, D., Astudillo, C., Fernández-Palacios, E., Cataldo, F., Tenreiro, C., & Gabriel, D. (2018). Evolution of physical-chemical parameters, microbial diversity and VOC emissions of olive oil mill waste exposed to ambient conditions in open reservoirs. *Waste Management, Volume 79*, Pages 501-509.
- Hippelein, M., & McLachlan, M. (2000). Soil/Air Partitioning of Semivolatile Organic Compounds. 2. Influence of Temperature and Relative Humidity. *Environ. Sci. Technol.*, *34*(16), 3521-3526.
- Hsu, N., Liu, Y., Lee, C. W., Lee, C. C., & Su, H. (2017). Higher moisture content is associated with greater emissions of DEHP from PVC wallpaper. *Environmental Research*, *152*, 1-6.
- Jang, M., & Kamens, R. (1998). A Thermodynamic Approach for Modeling Partitioning of Semivolatile Organic Compounds on Atmospheric Particulate Matter: Humidity Effects. *Environ. Sci. Technol.*, *32*(9), 1237-1243.
- Kim, S., Kavvas, M. L., & ASCE, M. (2006). Generalized Fick's law and fractional ADE for pollution transport in a river: detailed derivation. *Journal of Hydrologic Engineering*, *11*(1), 80-83.
- Klinck, B., Hawkins, M., Moore, Y., Ngorima, C., Kelm, U., Palumbo, B., & Jin-Soo, L. (2002). *The environmental impact of metalliferous mining: Korea, Chile and Zimbabwe case studies*. British Geological Survey Commissioned Report, CR/02/190N 50pp.
- Liang, Y., & Xu, Y. (2014). Emission of phthalates and phthalate alternatives from vinyl flooring and crib mattress covers: the influence of temperature. *Environ. Sci. Technol.*, *48*, 14228-14237.

- Luo, R., & Niu, J. L. (2004). Determination of water vapor diffusion and partition coefficients in cement using one FLEC. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47(10-11), 2061-2072.
- MacIntosh, D., Minegishi, T., Fragala, M., Allen, J., Coghlan, K., Stewart, J., & McCarthy, J. (2012). Mitigation of building-related polychlorinated biphenyls in indoor air of a school. *Environmental Health*, 11, 24.
- Mader, B., & Pankow, J. (2000). Gas/solid partitioning of semivolatile organic compounds (SOCs) to air filters. 1. Partitioning of polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans and polycyclic aromatic hydrocarbons to teflon membrane filters. *Gas/solid partitioning of semivolatile organic compounds (SOCs) to air filters. 1. Partitioning of polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans and polycyclic aromatic hydrocarbons to teflon membrane filters*, 34(28), 4879-4887.
- Medvinsky-Roa, G., Caroca, V., & Vallejo, J. (2015). *Informe sobre la situación de los Relaves Mineros en Chile para ser presentado en el cuarto informe periódico de Chile para el Comité de Derechos Económicos, Sociales y Culturales, perteneciente al consejo Económico Social de la Naciones Unidas*. Recuperado el 17 de Abril de 2021, de Fundación Relaves Chile y Fundación Terram: https://tbinternet.ohchr.org/Treaties/CESCR/Shared%20Documents/CHL/INT_CESCR_CSS_CHL_20605_S.pdf
- Mencias, D. (2018). *Validación de Métodos de Ensayo para la Determinación de Fósforo Total, Cromo Hexavalente y Sólidos Totales en Agua, en el Laboratorio Ambiental y Consultoría ENVIRONOVALAB CÍA. LTDA*. Trabajo de titulación, modalidad Proyecto Técnico para la obtención del título de Ingeniera Química, Universidad Central del Ecuador, Quito, Ecuador.
- Minería Chilena. (2013). Analizan tratamiento biológico in situ de sulfato en acuíferos. Chile.
- Minería Chilena. (2017). Relaves Mineros: Trabajar para que no sean la piedra de tope del sector. *Minería Chilena*, 432, 52-57.
- Minería Chilena. (2018). *Inédito plan busca solución para 37 relaves ubicados a menos de 3 km de poblaciones*. Chile.
- Ministerio de Minería. (2019). *Plan nacional de depósitos de relaves para una minería sostenible*. Santiago, Chile.
- Morales, M., Luna, G., & Aparicio, R. (2005). Comparative study of virgin olive oil sensory defects. *Food Chemistry*, 91(2), 293-301.
- Morrison, G., Shakila, N., & Parker, K. (2015). Accumulation of gas-phase methamphetamine on clothing, toy fabrics, and skin oil. *Indoor Air*, 25(4), 405-414.
- Nagata, Y. (2012). Measurement of Odor Threshold by Triangle Odor Bag Method. *Journal of Japan Association on Odor Environment*, 43(6), 401-407.
- Nazaroff, W. W., & Cass, G. R. (1989). Mass-transport aspects of pollutant removal at indoor surfaces. *Environment International*, 15, 567-584.
- Ortiz, R. (2018). *Incremento de la recuperación de agua desde los relaves sectorizando el tranque de relaves El Gigante*. Tesis para optar al grado de Magister en Gestión y Dirección de empresas, Universidad de Chile, Facultad de ciencias físicas y matemáticas, Departamento de Ingeniería Industrial, Santiago, Chile.
- Pankow, J. (1994). An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 28(2), 185-188.

- Pérez de Arce Jaramillo, G. (2019). *Pasivos ambientales mineros en Chile: Lineamientos para priorización y remediación*. Lima, Perú.
- Quijada, T. (2021). Estudio de los sólidos sedimentables de un agua. Video didáctico. Universidad Politécnica de Valencia. Valencia, España.
- Reiners, J., & Grosch, W. (1998). Odorants of virgin olive oils with different flavor profiles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(7), 2754–2763.
- Restrepo, J. (2006). Un análisis de algunas definiciones de estas sustancias Compuestos orgánicos volátiles. *Inpra Latina*.
- Risctox. (2018). *Base de datos de sustancias tóxicas y peligrosas*. Recuperado el 14 de Mayo de 2021, de <https://risctox.istas.net/index.asp?idpagina=621>
- Rodríguez, R., Oldecop, L., & Castillo, E. (2006). Variabilidad espacial de las propiedades físicas y la conductividad hidráulica en los relaves mineros.
- Rostad, C., Schmitt, C., Schumacher, J., & Leiker, T. (2011). An Exploratory Investigation of Polar Organic Compounds in Waters from a Lead–Zinc Mine and Mill Complex. *Water, Air, & Soil Pollution, Vol. 217*, 431-443.
- SERNAGEOMIN. (2007). *Guía técnica de operación y control de depósitos de relave*. Santiago, Chile.
- Shah, S., Ogunyoku, T., Miller, J., & Cocker, D. (2005). On-road emission rates of PAH and n-alkane compounds from heavy-duty diesel vehicles. *Environmental Science & Technology*, 39(14), 5276-5284.
- Solano, M., Gutiérrez, W., García, M., & Torres, R. (2018). Desarrollo y evaluación de un dispositivo electrónico de peso ligero para el muestreo de compuestos orgánicos volátiles en la vertical acoplado a un globo meteorológico cautivo. *Ingeniería y ciencia*, 14(28), 135-167.
- Stechemesser, H., & Nguyen, A. (1999). Time of gas–solid–liquid three-phase contact expansion in flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 56, 117-132.
- Storey, J., Luo, W., Isabelle, L., & Pankow, J. (1995). Gas/solid partitioning of semivolatile organic compounds to model atmospheric solid surfaces as a function of relative humidity. 1. Clean quartz. *Environ. Sci. Technol.*, 29(9), 2420-2428.
- Tichenor, B., Guo, Z., & Spark, L. (1993). Fundamental mass transfer model for indoor air emissions from surface coating. *Indoor Air*, 3(4), 263-168.
- U.S. Environmental Protection Agency. (1994). *Technical Resource Document, extraction and beneficiation of ores and minerals, Volume 1: Lead–zinc*. Washington, DC: EPA 530-R-94-011, NTIS PB94-170248.
- Velasco, E., Lamb, B., Westberg, H., Allwine, E., Sosa, G., Arriaga-Colina, J., . . . Molina, M. (2007). Distribution, magnitudes, reactivities, ratios and diurnal patterns of volatile organic compounds in the Valley of Mexico during the MCMA 2002 & 2003 field campaigns. *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 7(no. 2), 329–353.
- Wang, M., Perroux, H., Fleuret, J., Bianco, A., Bouvier, L., Colomb, A., . . . Deguillaume, L. (2020). Anthropogenic and biogenic hydrophobic VOCs detected in clouds at the puy de Dôme station using Stir Bar Sorptive Extraction: Deviation from the Henry's law prediction. *Atmospheric Research*, 237, 104844.

- Wei, W., Mandin, C., & Ramalho, O. (2017). Reactivity of semivolatile organic compounds with hydroxyl radicals, nitrate radicals, and ozone in indoor air. *Int. J. Chem. Kinet.*, *49*, 506-521.
- Wei, W., Mandin, C., & Ramalho, O. (2018). Influence of indoor environmental factors on mass transfer parameters and concentrations of semi-volatile organic compounds. *Chemosphere*, *195*, 223-235.
- Wills, B. A. (1997). *Mineral Processing Technology*. Butterworth-Heinemann.
- Wilson, S., Harrison, A., Dipple, G., Power, I., Barker, S., Mayer, K., . . . Southam, G. (2014). Offsetting of CO₂ emissions by air capture in mine tailings at the Mount Keith Nickel Mine, Western Australia: Rates, controls and prospects for carbon neutral mining. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, *Volume 25*, Pages 121-140.
- Xu, Y., Cohen Hubal, E., Clausen, P., & Little, J. (2009). Predicting Residential Exposure to Phthalate Plasticizer Emitted from Vinyl Flooring: A Mechanistic Analysis. *Environmental Science & Technology*, *43*(7), 2374-2380.
- Zhu, H., Wang, S., & Shoemaker, C. (2016). Volatile constituents in sensory defective virgin olive oils. *Flavour and Fragrance Journal*, *31*(1), 22-30.

ANEXOS

Anexos 1: Tabla completa con los datos de Solidos Totales

Muestra	G0 Vaso seco vacío (gr)	G1 Vasos con muestra húmeda (gr)	G2 Vasos muestra seca (gr)	Porcentaje de solidos totales
1	105.75	230	125.56	15.94%
2	105.2	218.4	122.54	15.32%
3	104.63	205.85	120.82	15.99%
4	118.79	240.26	136.48	14.56%
5	104.92	206.49	122.06	16.88%
6	100.16	216.54	118.14	15.45%

Anexos 2: Tabla completa con datos de cenizas totales

Muestra	Masa crisol (m0)	Masa de muestra	Masa crisol+muestra (m1)	Masa crisol+ceniza (m2)	Masa ceniza final	% cenizas totales	% materia orgánica
2	13.028	1.002	14.0300	13.9805	0.9525	95.06	4.94
3	26.3987	1.0012	27.3999	27.3834	0.9847	98.35	1.65
5	13.4372	1.0012	14.4384	14.3937	0.9565	95.54	4.46
6	22.5614	1.0013	23.5627	23.5137	0.9523	95.11	4.89

Anexos 3: Tabla de masa evaporada en gramos

Muestra/días (gramos)	Día 0	Día 10	Día 24	Día 26	Día 31	Día 39	Día 54	Día 79	Día 87	Día 94
Agua destilada	0	29.3 4	69.6 1	78.4 7	100.8 3	136.2 2	186.5 3	384.6 8	489.3 9	588.3 6
Agua de la llave	0	29.8 6	70.9 6	80.6	101.3 3	133.4 7	172.9 4	397.7 5	487.6 2	571.1 7
Relave 1	0	30.9 8	72.3 2	81.8 9	102.3 7	132.7 3	180.6 7	403.2 1	519.4 6	609.6 4
Relave 2	0	31.4 3	73.6 3	82.6 2	109.4 2	147.9 5	207.8 7	476.4 4	575.6 8	678.4 7

Anexo 4

En el siguiente anexo se presentarán en detalle los resultados arrojados por el cromatógrafo de gases. En el encontraremos el cromatograma y una tabla con los COV detectados.

Para poder identificar a que etapa corresponde cada gráfica, esta se nombra en la parte superior donde dice “*Injection Name*” en los que encontraremos los siguientes nombres:

Prueba Inicial= Análisis inicial muestra almacenada en el laboratorio.

Pruebas tarro 07-09-2021= Análisis final muestra almacenada en el laboratorio.

Relave 1 10-11-2021= Análisis muestra in-situ en embalse de relaves

Relave 2 10-11-2021= Análisis muestra in-situ en embalse de relaves

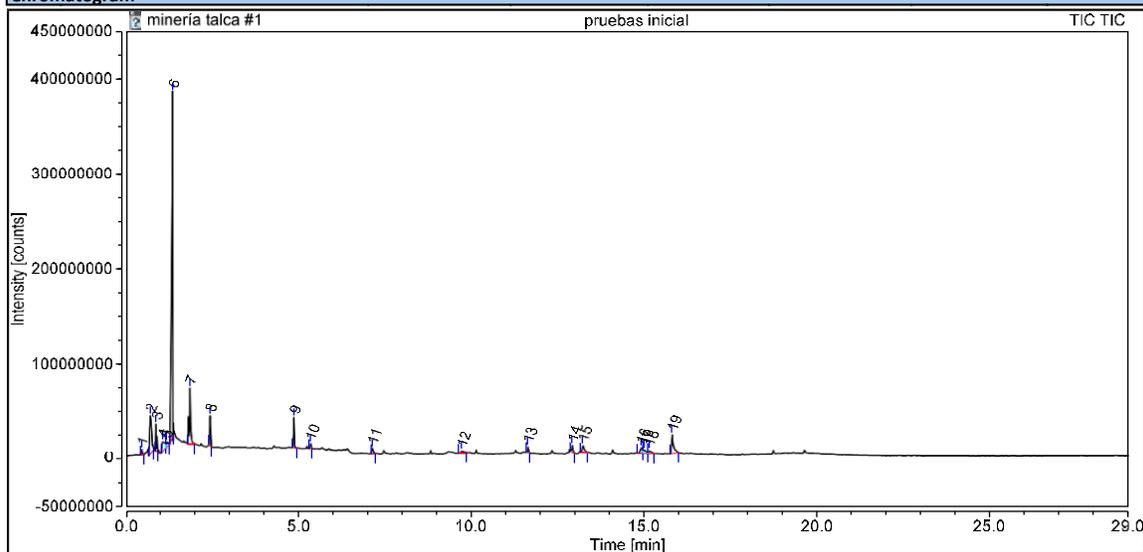
Cabe destacar que en la Tabla 4.4 se juntaron los resultados de las muestra in-situ correspondientes a los de Relave 1 y Relave 2.

Chromatogram and Results

Injection Details

Injection Name:	pruebas inicial	Run Time (min):	28.97
Vial Number:	0	Injection Volume:	1.00
Injection Type:	Unknown	Channel:	TIC
Calibration Level:		Wavelength:	n.a.
Instrument Method:	pruebas	Bandwidth:	n.a.
Processing Method:	1	Dilution Factor:	1.0000
Injection Date/Time:	06/jul/21 12:09	Sample Weight:	1.0000

Chromatogram



Integration Results

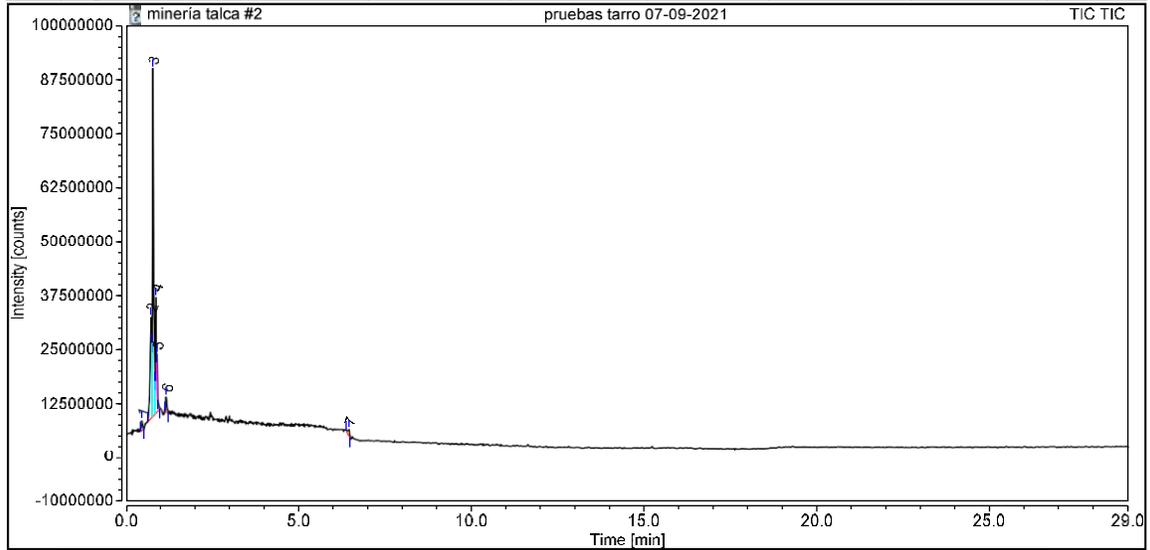
No.	Peak Name	Retention Time min	Area counts*min	Height counts	Relative Area %	Relative Height %	Amount
1	(2-Aziridinylethyl)amine	0.461	219947.587	5694418.902	0.78	0.89	n.a.
2	Carbon dioxide	0.719	2595154.308	39907576.421	9.16	6.21	n.a.
3	Pentane, 2-methyl-	0.876	599469.048	28461651.198	2.12	4.43	n.a.
4	2-Hexanamine, 4-methyl-	1.063	916768.040	10669064.598	3.24	1.66	n.a.
5	Ethyne, fluoro-	1.178	320549.088	6302001.448	1.13	0.98	n.a.
6	Acetic acid	1.365	15828957.477	362192491.448	55.90	56.35	n.a.
7	Cyclobutene, 2-propenylidene-	1.862	2262820.363	58887772.491	7.99	9.16	n.a.
8	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	2.440	761204.867	31284426.489	2.69	4.87	n.a.
9	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	4.865	899514.693	32149972.717	3.18	5.00	n.a.
10	2-Trifluoroacetoxydodecane	5.345	178077.913	5619532.517	0.63	0.87	n.a.
11	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	7.141	209922.179	5710495.921	0.74	0.89	n.a.
12	Dodecanoic acid, 3-hydroxy-	9.715	292315.243	2367215.077	1.03	0.37	n.a.
13	3-Trifluoroacetoxy pentadecane	11.630	164172.554	5755391.404	0.58	0.90	n.a.
14	Tetradecanal	12.912	266097.610	7401418.594	0.94	1.15	n.a.
15	Pentadecanal	13.218	552665.478	7211997.355	1.95	1.12	n.a.
16	Ethanol, 2-(9-octadecenyloxy)-, (Z)-	14.915	486282.148	6037192.131	1.72	0.94	n.a.
17	Ethanol, 2-(9-octadecenyloxy)-, (Z)	15.004	316877.021	3670999.407	1.12	0.57	n.a.
18	Ethanol, 2-(9-octadecenyloxy)-, (Z)-	15.154	270298.875	3584054.234	0.95	0.56	n.a.
19	1-Hexadecanol	15.807	1174869.674	19815388.558	4.15	3.08	n.a.
Total:			28315964.166	642723060.910	100.00	100.00	

Chromatogram and Results

Injection Details

Injection Name:	pruebas tarro 07-09-2021	Run Time (min):	28.97
Vial Number:	1	Injection Volume:	1.00
Injection Type:	Unknown	Channel:	TIC
Calibration Level:		Wavelength:	n.a.
Instrument Method:	pruebas	Bandwidth:	n.a.
Processing Method:	2	Dilution Factor:	1.0000
Injection Date/Time:	07/sep/21 17:08	Sample Weight:	1.0000

Chromatogram



Integration Results

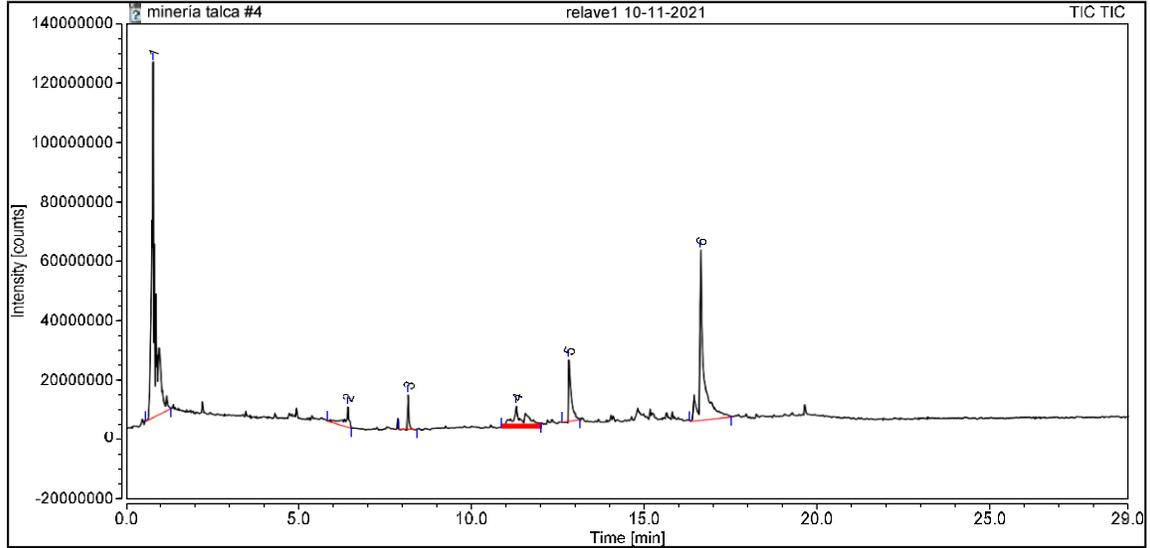
No.	Peak Name	Retention Time min	Area counts*min	Height counts	Relative Area %	Relative Height %	Amount
1	(R)-(-)-2-Amino-1-propanol	0.463	103974.110	2318722.327	1.84	1.62	n.a.
2	Carbon dioxide	0.735	1324466.713	23483086.454	23.47	16.45	n.a.
3	Pentane	0.779	2868249.057	80309219.269	50.83	56.25	n.a.
4	Pentane, 2-methyl-	0.871	1065562.872	26661766.801	18.88	18.68	n.a.
5	Pentane, 3-methyl-	0.901	83503.995	5063274.941	1.48	3.55	n.a.
6	4-Fluorohistamine	1.163	130345.915	3391781.409	2.31	2.38	n.a.
7	Phenethylamine, p,a-dimethyl-	6.455	66830.898	1532827.514	1.18	1.07	n.a.
Total:			5642933.560	142760678.717	100.00	100.00	

Chromatogram and Results

Injection Details

Injection Name:	relave1 10-11-2021	Run Time (min):	28.96
Vial Number:	3	Injection Volume:	1.00
Injection Type:	Unknown	Channel:	TIC
Calibration Level:		Wavelength:	n.a.
Instrument Method:	pruebas	Bandwidth:	n.a.
Processing Method:	relave1	Dilution Factor:	1.0000
Injection Date/Time:	18/nov/21 15:12	Sample Weight:	1.0000

Chromatogram



Integration Results

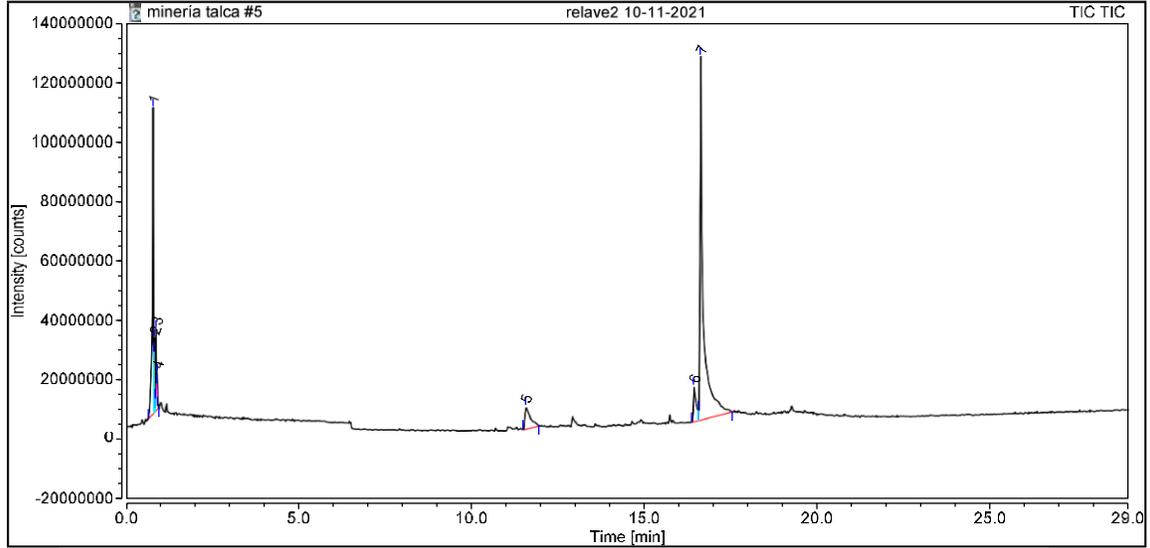
No.	Peak Name	Retention Time min	Area counts*min	Height counts	Relative Area %	Relative Height %	Amount
1	Pentane	0.782	11745969.357	119362767.329	47.37	53.70	n.a.
n.a.	Benzeneethanamine, 2-fluoro-β,5-dihydroxy-	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
2	Nonanal	6.418	991640.341	6854287.034	4.00	3.08	n.a.
3	Benothiazole	8.159	401295.752	11423354.657	1.62	5.14	n.a.
4	Pterin-6-carboxylic acid	11.292	2225816.141	6830955.779	8.98	3.07	n.a.
5	Melezitose	12.812	1763432.953	20606033.694	7.11	9.27	n.a.
6	n-Hexadecanoic acid	16.621	7667351.632	57187506.780	30.92	25.73	n.a.
Total:			24795506.176	222264905.273	100.00	100.00	

Chromatogram and Results

Injection Details

Injection Name:	relave2 10-11-2021	Run Time (min):	28.96
Vial Number:	4	Injection Volume:	1.00
Injection Type:	Unknown	Channel:	TIC
Calibration Level:		Wavelength:	n.a.
Instrument Method:	pruebas	Bandwidth:	n.a.
Processing Method:	relave 2 18-11-2021	Dilution Factor:	1.0000
Injection Date/Time:	18/nov/21 16:15	Sample Weight:	1.0000

Chromatogram



Integration Results

No.	Peak Name	Retention Time min	Area counts*min	Height counts	Relative Area %	Relative Height %	Amount
1	Pentane	0.782	3951812.202	102872264.891	19.08	34.14	n.a.
2	Butane, 2,2-dimethyl-	0.823	569818.344	24728621.338	2.75	8.21	n.a.
3	Pentane, 2-methyl-	0.874	860234.717	27225974.948	4.15	9.03	n.a.
4	Pentane, 3-methyl-	0.908	85547.579	5695390.738	0.41	1.89	n.a.
5	D-Allose	11.567	1302770.043	7167783.467	6.29	2.38	n.a.
6	9-Hexadecenoic acid	16.427	1090241.422	11560686.210	5.26	3.84	n.a.
7	n-Hexadecanoic acid	16.625	12852771.374	122096968.267	62.05	40.52	n.a.
Total:			20713195.681	301347689.860	100.00	100.00	