

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA



**“RECUPERACIÓN DE MANGANESO PRESENTE EN LAS AGUAS
RESIDUALES PROVENIENTE DE LA MINA GEZA MINERALES ASIS, POR
COAGULACIÓN Y FLOCULACIÓN”**

TESIS

PRESENTADA POR:

GABRIEL ANDRE LOPEZ ROSELLO

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE:

INGENIERO QUÍMICO

PROMOCION 2012

PUNO – PERÚ

2017

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“Recuperación de manganeso presente en las aguas residuales proveniente de la
Mina Geza Minerales Asis, por coagulación y floculación”**

TESIS PRESENTADA POR:

Gabriel André López Roselló

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE: INGENIERO QUÍMICO

FECHA DE SUSTENTACIÓN: 8 DE ABRIL DEL 2016

APROBADA POR EL JURADO REVISOR CONFORMADO POR:



PRESIDENTE

:

.....
M.Sc. Roger Huanqui Pérez

PRIMER MIEMBRO

:

.....
M.Sc. Janette Rosario Ramos Pineda

SEGUNDO MIEMBRO

:

.....
Mg. Higinio Alberto Zúñiga Sánchez

DIRECTOR DE TESIS

:

.....
M.Sc. Ciro Hernán Vera Alatrística

Área: Tecnología ambiental

Tema: Tratamiento de aguas

Línea: Tecnología ambiental y recursos naturales

DEDICATORIA

La presente tesis se la dedico a mi familia que gracias a su apoyo pude concluir mis estudios.

A mis padre y hermanos por su apoyo y confianza en todo lo necesario para cumplir mis objetivos como persona y estudiante.

A mi padre SABINO Por el ejemplo de perseverancia y constancia en que ha convertido su vida, por el valor mostrado para salir adelante y por su apoyo incondicional.

A mi madre JULIA, por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, pero más que nada, por su amor.

A mis hermanos por estar siempre presentes, acompañándome y dándome consejos.

AGRADECIMIENTOS

Mi agradecimiento especial a la UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO PUNO la cual me abrió sus puertas para formarme profesionalmente.

A mi docente M.Sc. Ciro Hernán Vera Alatrista que, como director de esta tesis, me ha orientado, apoyado y corregido en mi labor científica con un interés y una entrega que han sobrepasado, con mucho, todas las expectativas que, como alumno, deposite en su persona.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	14
INTRODUCCIÓN	14
CAPITULO I	14
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA, ANTECEDENTES, JUSTIFICACION, OBJETIVOS	14
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	14
1.1.1. Planteamiento.....	14
1.1.2. Problema	16
1.1.3. Problemas específicos.....	16
1.2. ANTECEDENTES	17
1.2.1. Antecedentes nacionales	17
1.2.2. Antecedentes internacionales.....	18
1.3. JUSTIFICACIÓN	21
1.4. OBJETIVOS	23
1.4.1. Objetivo General.....	23
1.4.2. Objetivos específicos	23
CAPITULO II	24
MARCO TEORICO, MARCO CONCEPTUAL, HIPOTESIS	24
2.1. MARCO TEÓRICO	24
2.1.1. Aguas residuales	24
2.1.1.1. Características.....	24
2.1.2. Iones metálicos pesados.....	27
2.1.2.1. Importancia del análisis de los metales pesados.....	27
2.1.3. Contaminación de aguas superficiales por metales pesados.....	27
2.1.3.1. Toxicidad y Bioacumulación de los metales pesados y los factores que la modifican	28
2.1.3.2. Vías de entrada y origen de los metales pesados en los sistemas acuáticos	29
2.1.3.3. Origen antropogénico	30
2.1.3.4. Origen natural	30
2.1.4. Tratamiento de aguas residuales	31
2.1.4.1. Introducción.....	31
2.1.4.2. Método de eliminación mediante membranas de filtración	32
2.1.4.3. Métodos de eliminación de iones metálicos pesados	33
2.1.4.4. Empleo de algas marinas para la biosorción de metales pesados en aguas residuales	34

2.1.4.5. Eliminación por intercambio iónico con zeolitas naturales.....	35
2.1.5. Método de adsorción con carbón activado	36
2.1.5.1. Adsorción	36
2.1.5.2. Adsorción física y adsorción química	37
2.1.5.3. Floculación	38
2.1.5.4. Coagulación.....	41
2.2. MARCO CONCEPTUAL	49
2.2.1. Floculación.....	49
2.2.2. Coagulación	51
2.3. HIPÓTESIS	52
2.3.1. Hipótesis general.....	52
2.3.2. Hipótesis específica	52
CAPITULO III.....	53
METODOLOGIA DE INVESTIGACION, AMBITO DEL ESTUDIO, METODOLOGIA EXPERIMENTAL, DESARROLLO EXPERIMENTAL DESARROLLO DEL MODELO MATEMATICO POR EXPERIMENTACION Y ESTADISTICA.....	53
3. 1. METODOLOGIA DE LA INVESTIGACION	53
3.1.1. GENERALIDADES	53
3.2. AMBITO DEL ESTUDIO.....	54
3.3. METODO EXPERIMENTAL.....	54
3.3.1. Materia Prima	55
3.3.2. Caracterización inicial de las aguas del rio Inambari	56
3.3.3. Materiales, equipos y reactivos.....	58
3.3.3.1. Materiales	58
3.3.3.2. Reactivos	58
3.3.3.3. Equipos	58
3.4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	59
3.4.1. Prueba de jarras	59
3.4.2. Precipitación química (coagulación-floculación)	61
3.4.3. Determinación de dosis óptima de coagulante	62
3.4.4. Objetivo del proceso de precipitación y determinación del pH óptimo	62
3.4.5. Patrones para la curva de calibración	67
3.4.6. Estándares de manganeso	67
3.4.7. Curva de neutralización con $\text{Ca}(\text{OH})_2$	68
3.4.7.1. Metodología.....	69
3.5. DESARROLLO DEL MODELO MATEMATICO POR EXPERIMENTACION Y ESTADISTICA.....	69
3.5.1. Diseño factorial 2^k	69

3.5.2. Influencia de las variables velocidad de agitación, tiempo de residencia en el reactor y pH.....	70
CAPITULO IV	71
RESULTADOS Y DISCUSION	71
4.1. RESULTADOS	71
4.1.1. Curva de calibración	71
4.1.2. Eficiencia de recuperación de metales.....	73
4.1.4. Caracterización de las aguas residuales del rio Inambari	76
4.1.5. Recuperación de metal pesado de manganeso (Mn) utilizando solución alcalina por el método de precipitación alcalina.	76
4.1.6. Evaluación de los parámetros del proceso de neutralización para metales presentes de Mn, con NaOH e Ca(OH) ₂	78
4.1.7. Parámetros óptimos de pH, velocidad de mezclado, tiempo de activación del proceso de recuperación de manganeso (Mn).....	80
4.1.8. Diseño factorial experimental	81
4.1.9. Bondad de ajuste del modelo de regresión	87
CONCLUSIONES	90
RECOMENDACIONES.....	91
BIBLIOGRAFÍA	92

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características físicas, químicas y biológicas del agua residual y sus procedencias.....	25
Tabla 2. Contaminantes de importancia en el tratamiento del agua residual	26
Tabla 3. Concentraciones de metales pesados en varios tipos de rocas (mg/g).....	30
Tabla 4. Propiedades físicas-químicas del manganeso	31
Tabla 5. Agentes empleados para la eliminación de iones metálicos pesados por Precipitación	33
Tabla 6. Precipitación de metales pesados mediante diferentes reactivos.....	34
Tabla 7. Poder coagulante relativo de distintos reactivos.....	43
Tabla 8. Efectos de la coagulación sobre sustancias contenidas en el agua.	44
Tabla 9. Características de algunos reactivos coagulantes	46
Tabla 10 Valores límite de las aguas residuales	56
Tabla 11 Análisis químico de aguas residuales del río Inambari (Cuenca del río Ramis).....	57
Tabla 12. Condiciones de operación en los experimentos de coagulación-floculación .	63
Tabla 13. Tratamiento de adición de coagulante	64
Tabla 14. Volúmenes de solución patrón necesario para preparar los patrones para la curva de calibración	68
Tabla 15. Variables naturales-datos del diseño experimental.....	70
Tabla 16. Datos de la curva de calibración para el Mn.....	71
Tabla 17. Curva de calibración para el manganeso con $\text{Ca}(\text{OH})_2$	72
Tabla 18. Valores de eficiencia de recuperación de manganeso con $\text{Ca}(\text{OH})_2$	73
Tabla 19. Valores de la eficiencia de recuperación de manganeso con NaOH	74
Tabla 20 Análisis químico de aguas del río Inambari (Cuenca del río Ramis)	76
Tabla 21. Resultados finales del proceso de recuperación del manganeso	78
Tabla 22. Cálculo % de rendimiento para el diseño factorial	81
Tabla 23. Identificación de variables y niveles de operación	82
Tabla 24. Matriz de diseño factorial $2^3 = 8$	83
Tabla 25. Corridas experimentales para el diseño factorial.....	83
Tabla 26. efectos estimados para Y	84
Tabla 27. análisis de varianza para Y	85

Tabla 28. Optimizar respuesta	86
Tabla 29. Resultados de la estimación para Y	88
Tabla 30. Ruta ascendente para Y	89
Tabla 31. Curva de neutralización para el manganeso con $\text{Ca}(\text{OH})_2$	102
Tabla 32. Curva de neutralización para el manganeso con NaOH	102
Tabla 33. Concentración de manganeso remanente de la muestra tratada con NaOH .	103
Tabla 34. Concentración de manganeso remanente de la muestra tratada con $\text{Ca}(\text{OH})_2$	103
Tabla 35. Determinación del pH óptimo utilizando coagulante NaOH a una concentración de 100 ppm	103
Tabla 36. Determinación del pH óptimo utilizando coagulante $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a una concentración de 100 ppm	104
Tabla 37. pH óptimo de cada uno de los coagulantes empleados.....	104
Tabla 38. Determinación de dosis óptima de la muestra ajustada a un pH de 9 utilizando como coagulante NaOH	104
Tabla 39. Determinación de dosis óptima de la muestra ajustada a un pH de 8.3 utilizando como coagulante $\text{Ca}(\text{OH})_2$	105
Tabla 40. Dosis óptima de cada uno de los coagulantes empleados.....	105

ÍNDICE DE FIGURAS

Figuras 1. Ciclo biogeoquímico general de los metales pesados.....	29
Figuras 2. Coagulación	42
Figuras 3. Influencia del pH en el coagulante	46
Figuras 4. Efecto de la Temperatura y el sulfato de aluminio en la turbidez	48
Figuras 5. Mecanismo de floculación mediante creación de puentes.....	51
Figuras 6 Puntos de muestreo: Rio Inambari.....	56
Figuras 7. Instalación experimental para el ensayo de coagulación.....	60
Figuras 8. Muestra de sedimentación	60
Figuras 9. Diagrama de flujo de las pruebas non NaOH	65
Figuras 10. diagramas de flujo de prueba con Ca(OH) ₂	65
Figuras 11. Diagrama de flujo metodología	66
Figuras 12. Diagrama de Flujo del Proceso de Precipitación.....	67
Figuras 13. Curva de calibración, línea de tendencia del manganeso	72
Figuras 14. Curva de neutralización del manganeso con Ca(OH) ₂	73
Figuras 15. Eficiencia de recuperación de manganeso con Ca(OH) ₂	74
Figuras 16. Eficiencia de recuperación de manganeso con NaOH.....	75
Figuras 17. Cantidad de manganeso resultado de la precipitación alcalina con Ca(OH) ₂ e NaOH	75
Figuras 18. Eficiencia de recuperación de Mn con NaOH	77
Figuras 19. Eficiencia de recuperación de Mn con Ca(OH) ₂	77
Figuras 20. Curva de neutralización del manganeso con NaOH	79
Figuras 21. Curva de neutralización del manganeso con Ca(OH) ₂	79
Figuras 22. Efectos principales del pH, velocidad y tiempo	86
Figuras 23. Variable respuesta Y	87
Figuras 24. Contornos de superficie de la respuesta estimada	88

RESUMEN

El estudio de recuperación del manganeso presente en las aguas residuales del río Inambari (Cuenca del río Ramis), se realizó por medio del proceso de precipitación alcalina, utilizando como coagulante el sulfato de aluminio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y como floculantes el hidróxido de sodio NaOH e hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Los parámetros físico-químicos de las aguas residuales del río Inambari (Cuenca del río Ramis) contiene manganeso (0,989 mg/L), que superan los valores máximos permisibles por la Ley General de Aguas

Las variables de operación que se modificaron en todas las diluciones fueron el pH (de 3.5 a 11) y la dosis de coagulante (de 20 a 120 mg/L), se realizaron experimentos variando la velocidad de agitación (10 a 150 rpm) y el tiempo de mezcla (10 a 30 min.), con objeto de establecer sus influencias en los procesos ensayados.

En las aguas residuales se estudiaron la influencia de la velocidad de agitación. En ambos casos se fijaron las siguientes condiciones: tiempo de mezcla 10 minutos y dosis de coagulante 20 a 100 mg/L, y se varió la velocidad de agitación en el rango 20-150 rpm. Los resultados fueron que se recuperó el 98,10 % de Mn con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y 94,09 % con NaOH .

Con objeto de establecer la influencia que el pH ejerce en el proceso de precipitación alcalina del agua residual del río Inambari (Cuenca del río Ramis), se efectuó el modelo matemático por experimentación y estadística, Según se observa en la tabla 3.14, el pH óptimo es de 9, con un tiempo de floculación de 8,5 segundos, con una concentración de 100 ppm, utilizando como floculante el NaOH y el pH óptimo es de 8,3, con un tiempo de floculación de 7 segundos y concentración de 100 ppm.

La validez del modelo de regresión matemático queda demostrada por la similitud de los valores hallados por el modelo matemático con las variables, volumen (V), tiempo (t) y pH. Por consiguiente, se concluye que el tiempo, es la variable más significativa en el proceso de recuperación del manganeso.

Palabras clave: Concentración, Coagulación, Floculación, Manganeso, Recuperación.

INTRODUCCIÓN

El agua, es el elemento que constituye la esencia misma de la vida sobre el planeta, es *el* recurso principal que permite la supervivencia de los seres vivos, sin ella la vida es imposible, a pesar de ello parece que al hombre no le importa envenenar sistemáticamente los cursos fluviales, los mares y cualquier otro tipo de receptáculo acuoso. (Rivera 2001)

Las contaminaciones del agua por metales pesados provenientes de efluentes industriales ponen en riesgo la salud humana, lo que conlleva a los gobiernos a establecer normatividades cada vez más estrictas, motivando de esta manera un aumento en la investigación y desarrollo de métodos más efectivos para la recuperación de estos metales pesados Pb (II), Zn (II), Cd (II), Hg (II), Mn entre otros), que involucren abaratar costos y el uso de recursos naturales disponibles. (Ribeiro 2008).

Para el tratamiento de efluentes líquidos que contienen metales pesados existen diferentes métodos de remediación, siendo los de mayor aplicación los siguientes: precipitación, intercambio iónico, osmosis inversa y adsorción. (Ribeiro 2008).

Los metales pesados no se degradan química ni biológicamente, por lo que una vez emitidos permanecen en el ambiente durante cientos de años en algunos casos, contaminando el agua, la tierra, y ocasionando daños a la salud de las personas. Además, su concentración en los seres vivos aumenta a medida que son ingeridos por otros, por lo que la ingesta de plantas o animales contaminados puede provocar intoxicación.

En el ambiente de trabajo, un gran número de actividades laborales implica el contacto y la manipulación de metales pesados, con la consiguiente exposición y riesgo ocupacional de intoxicación. Algunos ejemplos son: la minería, las industrias de la transformación, fundiciones, metalurgia en general. (Ribeiro 2008).

En el Perú la diversidad geográfica, geológica, política, y etno-cultural, así como la globalización y la ruptura de fronteras para el comercio, permite en la actualidad el desarrollo de una variedad de actividades económicas formales e informales (actividad minera, siderúrgica, metalúrgica, hidrocarburos, pesquería, agricultura, entre otras) que generan riesgos a la salud de origen ambiental y ocupacional.

La presencia de metales pesados en nuestro país, no solo son propios de la industria minero-metalúrgica (manganeso, plomo, mercurio, cadmio y arsénico), sino también por los insumos químicos que se emplean como aluminio, magnesio, manganeso, hierro, cobre, entre otros. No obstante, somos un país minero por excelencia, cuya actividad es considerada como una importante fuente de generación de divisas, y también causantes

de la presencia de riesgo a la salud de origen ambiental y ocupacional, como es la intoxicación por plomo y otros metales pesados.

Con este fin se han establecido normativas que limitan las cantidades máximas de determinados metales en efluentes antes de ser vertidos al medio y se llevan a cabo estudios, como el presente, orientados a eliminar los metales tóxicos de los vertidos de la manera más eficaz y económica posible. (Lara 2007).

Dentro de los impactos ambientales, el mayor problema es causado por los mineros informales de la Rinconada y Cerro Lunar, luego empresas mineras e informales en la Ananea; la mayor contaminación es producida por la derivación directa a la cuenca Crucero-Azángaro, con contaminantes químicos, metales, orgánicos y sólidos en suspensión, lo cual ocasiona severos problemas a la flora y fauna de los ríos, ocasionando además perjuicios a los agricultores y regantes de toda la cuenca y como resultado es un gran contaminante del Lago Titicaca.

En este proyecto se estudia la recuperación de metales pesados de aguas residuales provenientes de la mina Geza minerales Asís por el sistema o prueba de jarras, que es el método más utilizado para la determinación del coagulante óptimo y su dosis, además de otros parámetros como velocidad de agitación, tiempo de mezcla, temperatura y pH. Consiste en una serie de recipientes a los que se adicionan distintas dosis de coagulantes, además permitirá ajustar el pH, hacer variaciones en las dosis de las diferentes sustancias químicas que se añaden a las muestras, alternar velocidades de mezclado

CAPITULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA, ANTECEDENTES, JUSTIFICACION, OBJETIVOS

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1.1. Planteamiento

La empresa minera Geza Minerales Asís, Empresa de Responsabilidad limitada, ubicada en la Rinconada del distrito de Ananea, tiene como principal actividad la extracción de oro y como parte de su actividad tiene la recuperación de plata, con alto contenido de manganeso, cuyos relaves mineros van al río Inambari (Cuenca del río Ramis) y al finalmente desembocan en el Lago Titicaca

La actividad minera, como la mayor parte de las actividades que el hombre realiza para su subsistencia, crea alteraciones en el medio natural, desde las más imperceptibles hasta las que representan claros impactos sobre el medio en que se desarrollan.

Esto nos lleva a definir el concepto de **impacto ambiental** de una actividad: la diferencia existente en el medio natural entre el momento en que la actividad comienza, el momento en que la actividad se desarrolla, y, sobre todo, el momento en que cesa.

Estas cuestiones, que hace algunos años no se percibían como un factor de riesgo para el futuro de la humanidad, hoy se contemplan con gran preocupación, que no siempre está justificada, pues el hombre viene alterando el medio desde que ha sido capaz de ello, pero ciertamente los abusos cometidos en este campo han hecho que crezca la conciencia de la necesidad de regular estos impactos. De cualquier manera, también debe quedar claro que el hombre necesita los recursos mineros hoy, y los necesitará en el futuro.

Los aspectos ambientales están ligados al financiamiento, desarrollo y supervivencia de un proyecto minero. El mundo minero exige que el desarrollo de la actividad se desarrolle

de manera “sustentable”. El impacto ambiental es una forma de establecer “sustentabilidad” de un proyecto minero, es en esencia la suma algebraica de los impactos positivos y los impactos negativos, contándose entre los primeros la generación de empleo, divisas, desarrollo social y tecnológico, mineras que la contaminación ambiental constituye parte fundamental de los impactos negativos. El beneficio económico y social del ser humano se contrasta pues contra el deterioro del medio ambiente.

En tal sentido, es necesario cuidar y no alterar nuestro medio ambiente, es necesario tener la tecnología adecuada y de costo económico bajo, y sobre todo que el deterioro del medio ambiente sea mínimo, ya que otros métodos resultan perjudiciales al medio ambiente, así como el costo es elevado, por tal motivo se plantea una tecnología limpia.

La actividad minera, como la mayor parte de las actividades que el hombre realiza para su subsistencia, crea alteraciones en el medio natural, desde las más imperceptibles hasta las que representan claros impactos sobre el medio en que se desarrollan.

Esto nos lleva a definir el concepto de impacto ambiental de una actividad: la diferencia existente en el medio natural entre el momento en que la actividad comienza, el momento en que la actividad se desarrolla, y, sobre todo, el momento en que cesa.

Estas cuestiones, que hace algunos años no se percibían como un factor de riesgo para el futuro de la humanidad, hoy se contemplan con gran preocupación, que no siempre está justificada, pues el hombre viene alterando el medio desde que ha sido capaz de ello, pero ciertamente los abusos cometidos en este campo han hecho que crezca la conciencia de la necesidad de regular estos impactos. De cualquier manera, también debe quedar claro que el hombre necesita los recursos mineros hoy, y los necesitará en el futuro.

Entre los metales pesados de mayor riesgo a la salud de origen ambiental y ocupacional, se encuentran el plomo, el cromo, el cadmio, el mercurio, arsénico el manganeso entre otros. Teniendo cada uno de ellos síntomas y signos de intoxicación de acuerdo a sus características toxicológicas

Los pobladores, que viven en las cercanías a la cuenca del río Ramis, sufren constantemente la contaminación de las aguas del río Inambari debido a la actividad minera, la contaminación a esta importante cuenca continúa siendo sus aguas de un color medio amarillento.

El presente trabajo de investigación estará orientada a solucionar la contaminación de estas aguas con manganeso mediante agentes químicos, las aguas residuales comprenden a la minera Geza Minerales Asís ubicadas en el Distrito de Ananea, Provincia de San

Antonio de Putina y cuyos efluentes desembocan en el río Inambari (Cuenca del Río Ramis) luego en el Lago Titicaca contribuyendo de esta manera a contaminar sus aguas. Por lo señalado anteriormente la tendencia actual es adoptar la tecnología del tratamiento fisicoquímico para la recuperación de metales pesados es decir resaltar que este tratamiento es considerado como una alternativa de solución a la generación de efluentes mineros por medio de agentes químicos, que se comporta como un efectivo reactivo de remediación, debido a las propiedades fisicoquímicas de la neutralización de la acidez de aguas ácidas, así como la adsorción de iones metálicos disueltos en los efluentes mineros. La recuperación de metales pesados disueltos en el río Inambari, cuyas aguas desembocan en el Lago Titicaca, por medio de agentes químicos, nos ayudará a recuperar el manganeso de estas aguas.

La contaminación de las aguas con metales pesados como el manganeso, son problemas comunes en las ciudades que tienen ríos, lagos y otras fuentes de agua para consumo humano y la agricultura y que requieren especial atención. Esta contaminación perjudica severamente la vida acuática de los ríos, lagos y la ecología de su entorno, el presente proyecto de investigación se basa en esta premisa y está definida por la siguiente interrogante.

1.1.2. Problema

¿Será factible la recuperación de manganeso en las aguas del río Inambari (Cuenca del río Ramis) proveniente de la minera Geza Minerales Asís por el método de precipitación alcalina utilizando agentes químicos como el sulfato de aluminio $[Al_2(SO_4)_3]$ como coagulante y el hidróxido de sodio (NaOH) e hidróxido de calcio $Ca(OH)_2$ como floculante?

1.1.3. Problemas específicos

- ¿Cuál será la concentración de manganeso en aguas del río Inambari (Cuenca del río Ramis), proveniente de la minera Geza Minerales Asís?
- ¿En qué medida se determinarán los parámetros físico químicos del proceso de neutralización de manganeso en aguas residuales del río Inambari (Cuenca del río Ramis) por precipitación alcalina, usando como coagulante el sulfato de aluminio y como precipitante el NaOH e hidróxido de calcio $Ca(OH)_2$?

- ¿Se podrá definir la tecnología propuesta, dando a conocer los parámetros óptimos de pH, velocidad de mezclado, tiempo de activación y modelo matemático para la recuperación de manganeso (Mn)?

1.2. ANTECEDENTES

1.2.1. Antecedentes nacionales

- Romero Manzanares, Antonio Domingo (2014) “Lixiviación de manganeso del concentrado plomo-plata para la producción de sulfato de manganeso” Tesis Para optar el Título Profesional de Ingeniero Metalúrgico, Lima.

Como subproducto de la lixiviación de manganeso se obtiene, una solución un sulfato de manganeso la cual mediante procesos se obtendrá sulfato de manganeso monohidratado.

En vista que con este procedimiento no dio los resultados esperados se procedió a cambiar el diagrama de flujo. La primera etapa fue a una lixiviación a pH=4, la segunda etapa la lixiviación del residuo anterior a un pH=2 y la tercera etapa la flotación del residuo de lixiviación de la etapa anterior. Bajo estas condiciones es posible lixiviar el 95% de manganeso con una pérdida de peso total de 30% y un consumo de H₂SO₄ de 486 kg/t.

Después de realizar varias pruebas con este nuevo diagrama de flujo se obtuvo un concentrado hasta de 27% Pb, el contenido de plata es de 326 oz/tc y un contenido de manganeso de 1.81 %.

- Mayta Porras, Adán Teódulo (2011) “Estudio de la interacción del manganeso en los minerales durante el proceso de tostación de concentrados de zinc en la empresa Minero metalúrgica Doe Run Perú la oroya división” Tesis para optar el título profesional de Ingeniero Metalurgista y de Materiales, Universidad Nacional del Centro del Perú.

La oxidación del concentrado de sulfuro de zinc es rápida a las temperaturas de tostación, siendo limitada la reacción por la difusión gaseosa en la interfase.

Una capa conteniendo hierro se forma durante la tostación sobre las partículas que fueron originariamente sulfuro de zinc primario.

La distribución del manganeso en el concentrado de zinc no es conocida, pero el manganeso está más asociado con el hierro después de la tostación.

Parece que el hierro oxidado es el principal factor que previene la volatilización del manganeso durante la tostación. Dos factores mejoran la efectividad del hierro en este proceso. El primero es si el óxido de hierro es el primer óxido en formarse; segundo es si la capa de hierro se forma alrededor de las partículas de concentrado individual durante la tostación. El rol del hierro puede ser el de catalizar la oxidación del vapor de manganeso, para formar un manganeso no volátil.

Una pretostación no oxidante o reductora evita el efecto del hierro oxidado, e incrementa la remoción previa a la tostación.

1.2.2. Antecedentes internacionales

- Huerga Pérez, E. (2005) Tesis para optar el Título de Ing. Químico, “Desarrollo de alternativas de tratamiento de aguas residuales industriales mediante el uso de tecnologías limpias dirigidas al reciclaje y/o valoración de contaminantes” del Departamento de biología funcional y Antropología de la Universidad de Valencia.

La presente tesis agrupa tres trabajos diferentes realizados bajo una misma perspectiva, la aplicación de tecnologías limpias en el tratamiento de aguas residuales industriales.

Cada uno de ellos corresponde a un sector productivo: el sector textil (ramo del agua), sector de formulación de productos que contienen tensioactivos y el sector de tratamiento de superficies.

El uso de técnicas de separación y concentración, tales como la ósmosis inversa, la electrodiálisis, evaporación y cristalización, a las que se les atribuye el calificativo de tecnologías limpias por la ausencia de generación de residuos, puede permitir englobar al proceso de obtención de KNO_3 dentro del grupo de los procesos limpios.

La electrocoagulación presenta unos rendimientos de depuración superiores a la coagulación-floculación ante cualquier tipo de tensioactivo presente en el efluente. En el caso del efluente con tensioactivos aniónicos los rendimientos son del 71,3 % y 51,6 % respectivamente. Cuando se trata de efluentes con tensioactivos catiónico los rendimientos son del 30 % (pruebas por cargas) y 10 % respectivamente.

- Fernández-Alba A. *et al* (2008) “Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales”, Fundación para el conocimiento Madrid CEIM, España, informe de vigilancia tecnológica, En su empeño por cumplir los objetivos relacionados con el consumo sostenible y el cuidado del líquido elemento, la Comunidad de Madrid ya ha cumplido su propósito de depurar todas las aguas residuales antes de su vuelta a los ríos, pero ahora quiere dar un paso más incrementando la calidad del agua depurada. La convicción de preservar los recursos hídricos y la vocación de gestionarlos en consonancia con el sostenimiento medioambiental ha impulsado el desarrollo y puesta en marcha de “19rgâni dpura”, un plan de depuración y reutilización de agua que la región desarrollará en el periodo 2005-2010. Esta iniciativa supondrá una inversión de 600 millones de euros, y contempla tres ejes de actuación. El primero incidirá en la mejora de los sistemas de depuración. En el segundo se acometerán proyectos para la reutilización del agua procedente de 30 depuradoras y se crearán las infraestructuras necesarias para su distribución. Por último, la tercera línea de actuación se centrará en la reutilización de los lodos procedentes de la depuración. A través de “19rgâni dpura”, la Comunidad vt tratamientos avanzados de aguas residuales industriales reciclará anualmente entre 30 y 40 hectómetros cúbicos de agua depurada que podrán emplearse para regar zonas verdes públicas, usos industriales y baldeo de calles. El proyecto se desarrollará en más de 50 municipios de la región, y beneficiará a 2 500 000 habitantes.
- Brito Ramos V. H. *et al* (2008), “Lixiviación y recuperación hidrometalurgia de Manganeso” Universidad Autónoma Metropolitana.
Obteniendo resultados que demuestran que se extrajo selectivamente el 98% del manganeso en estado de oxidación 2+ a la solución. También, se observó un efecto catalítico con el incremento de porcentaje de sólidos debido a la mayor presencia de iones ferrosos, lo cual consecuentemente produjo un aumento en la eficiencia en la corriente. Debido a este efecto, se obtuvieron los mismos resultados en los diferentes arreglos de la celda, sin embargo, se eligió la celda con compartimentos separados debido a que se tiene un mayor ahorro de energía, ya que la energía suministrada al sistema es la misma para

la reducción y oxidación del manganeso. También, se logró la recuperación del 98% del manganeso $2+$, en el compartimento anódico de la celda añadiendo sulfato de amonio, teniendo como producto pirolusita (MnO_2).

- Gutiérrez E.-Segura, Arturo Colín-Cruz, María Magdalena García-Fabila (2005) “Aplicación del modelo de Thomas para la adsorción de cadmio y plomo en columna empacada con carbón activado” La cinética de adsorción nos muestra que el plomo tiene mayor afinidad por el carbón activo proveniente de la pirolisis de lodos residuales ya que presenta un punto de ruptura mayor plomo (80 min) que el mostrado por cadmio (4 min).

Basados en los cálculos del modelo de Thomas se puede observar que el carbón activo proveniente de la pirolisis de lodos residuales presenta mayor afinidad por el plomo y esto es directamente proporcional a la velocidad de adsorción, representada por la constante K.

- Carolina Cuchimaque Lugo¹, Luz Yolanda Vargas Fiallo¹, Carlos Alberto Ríos Reyes^{2*} (2002 “Remoción de Fe y Mn en aguas naturales por adsorción-oxidación sobre clinoptilolita”. En el presente trabajo de investigación se comprueba la eficiencia en la remoción de Fe y Mn de aguas naturales por el empleo de un medio adsorbente que consiste de zeolita natural (clinoptilolita), recubierta con Fe_2O_3 y MnO_2 a partir de $FeCl_3$ y $MnSO_4$, respectivamente. La zeolita por su gran capacidad de intercambio de cationes es un excelente soporte de estos óxidos. El mecanismo de la remoción es por adsorción-oxidación de estos metales sobre la superficie de la capa de óxido que cubre el grano de zeolita. En las pruebas de remoción mediante un sistema de filtración se estudiaron las variables pH, concentraciones de Fe y Mn, caudal en el afluente y altura de la capa de la zeolita, resultando las dos últimas ser las de mayor relevancia en la remoción. Se utilizaron concentraciones de 1,0-7,0 mg/L para Fe y de 0,5-3,0 mg/L para Mn, en un rango de pH de 6,0-8,0. La eficiencia de la remoción disminuye con el aumento en la concentración de Fe, especialmente a valores de pH altos ($> 7,5$), por la formación de precipitados de Fe_2O_3 causando aceleración en la saturación del medio. No se obtuvo una diferencia significativa sobre la remoción con el empleo de los dos tipos de recubrimiento, aunque a altas concentraciones de estos metales, con la capa de Fe_2O_3 se obtuvieron porcentajes de remoción un poco

mayores, pero la desventaja es que con este tipo de óxido se obtuvo menor corrida de los filtros por la saturación del medio.

- M. Santander, M. Paiva, R. Silva, J. Rubio (2011) “Tratamiento de riles del sector minero-metalúrgico y reutilización de las aguas” Este trabajo resume aspectos relevantes sobre las emisiones líquidas contaminadas; aguas acidas de minas y aguas de proceso; generadas en el sector minero-metalúrgico, con énfasis en el análisis de las investigaciones realizadas y tecnologías desarrolladas para la remoción de iones (incluyendo Mo y sulfatos), partículas ultrafinas y coloidales en suspensión. Son analizadas las técnicas y tecnologías de mayor potencial y descrito en detalle sus metodologías, sus aplicaciones, con énfasis en el reutilización de las aguas tratadas. Se resume también la problemática de la remoción de iones sulfatos y se presentan nuevas técnicas para su remoción.

Las principales aplicaciones de este proceso son en la concentración de: Sulfuros, (Cu, Pb, Zn, Mo, etc.), Oxi-Minerales, (Mn, Nb, Arcillas, etc.), Minerales no metálicos, fosfatos, fluorita, etc., Metales nativos: Au, Ag, Hg, Carbón “metalúrgico”, Sales soluble: KCl, NaCl, Yodo, Ácido Bórico.

En el caso de la flotación como proceso de descontaminación se realiza con micro burbujas, de diámetros del orden de 15-100 micrómetros (m) y con burbujas medianas (100-600 m). En el primer caso, la capacidad de remoción, de carga, de estas burbujas es pequeña y no mayor de que 3-4 % de sólidos en peso.

Como la flotación es una operación donde operan múltiples variables, se hace necesario establecer algunas consideraciones, entre las cuales se destacan:

El flujo a ser tratado (m^3/h , m^3/s ó $m^3/día$) y la capacidad del equipo (tasa hidráulica o flujo máximo).

Mediante este proceso se llegó a recuperar un 80 % de Mn, 60 % de cobre y 78 % de Zn.

1.3. JUSTIFICACIÓN

A medida que avanza el siglo XXI, vemos que cada día nuestro medio ambiente atraviesa por ciertos cambios y que con ellos también se va contaminando por diferentes impactos. Estos cambios e impactos hacen que nuestro medio ambiente se vea vulnerado y traiga consecuencias perjudiciales a los seres humanos.

La contaminación ambiental ha tomado matices significativos y niveles preocupantes, en respuesta a esto se han generado diferentes alternativas encaminadas a disminuir el problema de la contaminación del agua, aire, suelo, etc. Originado por fuentes fijas, las empresas mineras formales e informales generan gran cantidad de contaminantes con metales pesados que descargan en los ríos, lagunas, etc.

Las concentraciones de sólidos suspendidos totales, Arsénico, Cobre, Plomo, Hierro, Manganeso, Níquel y Zinc, ubicadas en las zonas altas de la cuenca del río Azángaro, son superiores a los valores establecidos por Ley general de aguas contaminadas Decreto 253/79, Clase I.

De acuerdo a las características geológicas del sitio, la técnica de minado es superficial durante la etapa de extracción. Debido a que el manganeso no se encuentra puro en la naturaleza, es necesario triturarlo y utilizar técnicas físicas para separar el metal de interés de las rocas, aquí es donde se generan residuos de granulometría fina (jales).

La facilidad con la que los jales se dispersan hacia su entorno depende de la topografía es decir de la longitud e inclinación de las pendientes de las laderas, así como de la frecuencia e intensidad de las lluvias y viento.

Uno de los impactos ambientales resultado de esta actividad industrial, es la contaminación del agua, ya que se producen aguas residuales derivadas de la etapa de extracción. Esto provoca el incremento de la concentración de manganeso en el medio circundante, el cual puede ser ingresado por los organismos a través de las diferentes vías de absorción como son la inhalatoria, dérmica, oral, hemodiálisis, transferencia placentaria y leche materna. Como consecuencia directa de esto, la población aledaña a la industria minera reporta muertes de ganado vacuno.

El manganeso considerado dentro de la clasificación de metal pesado, tiene efectos adversos en la salud humana y la salud animal, algunos de los efectos que producen en la salud humana son anormalidades cromosómicas, daños en los riñones y cerebro; alteraciones dérmicas (melanosis), neurológicas (convulsiones, coma), intestinales (diarrea, vómito), hepáticas (cirrosis), sanguíneas (anemia). (Departamento de Salud y Servicios Humanos 2012 EE.UU)

Los contaminantes de las aguas residuales son normalmente una mezcla compleja de compuestos orgánicos e inorgánicos, normalmente no es posible ni práctico obtener un análisis completo de la mayoría de aguas residuales.

Los resultados del presente trabajo de investigación será un aporte científico – tecnológico, como consulta de información, así como base para el desarrollo de nueva tecnología para ser aplicados en la recuperación manganeso con un método limpio.

En cumplimiento de las rigurosas normas ambientales, la utilización del método fisicoquímico de recuperación de manganeso disminuirá notablemente la contaminación ambiental en las aguas del río Ananea (Carretera Azángaro Sandía – Puente Saytococho), Río Lunar de Oro (carretera Lunar de Oro Rinconada)

1.4. OBJETIVOS

1.4.1. Objetivo General

Recuperar el manganeso presente en aguas residuales del río Inambari (Cuenca del río Ramis) proveniente de la minera Geza Minerales Asís, por el método de precipitación alcalina utilizando agentes químicos como el sulfato de aluminio $[Al_2(SO_4)_3]$ como coagulante y los hidróxidos de sodio (NaOH) e hidróxido de calcio $Ca(OH)_2$ como floculantes.

1.4.2. Objetivos específicos

- Evaluar la concentración de manganeso en aguas del río Inambari (Cuenca del río Ramis), proveniente de la minera Geza Minerales Asís.
- Determinar los parámetros físico químicos del proceso de neutralización de manganeso en aguas residuales del río Inambari (Cuenca del río Ramis) por precipitación alcalina, usando como coagulante el sulfato de aluminio y como precipitante el NaOH e hidróxido de calcio $Ca(OH)_2$.
- Definir la tecnología propuesta, dando a conocer los parámetros óptimos de pH, velocidad de mezclado, tiempo de activación y el modelo matemático del proceso para la recuperación de manganeso (Mn).

CAPITULO II

MARCO TEORICO, MARCO CONCEPTUAL, HIPOTESIS

2.1. MARCO TEÓRICO

2.1.1. Aguas residuales

Las aguas residuales son aquellas vertientes provenientes de procesos post-industriales; es decir, aquellas aguas que han sido utilizadas en los diferentes sistemas de fabricación, producción o manejo industrial y que para ser desechadas necesitan ser tratadas previamente, de manera tal que puedan ser adecuadas para su ubicación en las respectivas redes de vertido, depuradoras o sistemas naturales, tales como lagos, ríos, embalses, etc. Las impurezas se encuentran en el agua como materia en suspensión, como material coloidal, o como materia en solución; mientras que la materia en suspensión siempre se separa por medio mecánico, con intervención o no de la gravedad, la materia coloidal requiere un tratamiento fisicoquímico preliminar y la materia en solución puede tratarse en el propio estado molecular o iónico o precipitarse y separarse utilizando procesos semejantes a los empleados para la separación de los sólidos inicialmente en suspensión. A esto es lo que se denomina tratamiento de las aguas. (Valencia, 2000).

2.1.1.1. Características

a) Características físicas, químicas y biológicas del agua residual.

A continuación, se describen brevemente los constituyentes físicos, químicos y biológicos de las aguas residuales, los contaminantes importantes y métodos de análisis

➤ Constituyentes de las aguas residuales.

Las aguas residuales se caracterizan por su composición física, química y biológica.

Tabla 1. Características físicas, químicas y biológicas del agua residual y sus procedencias

CARACTERISTICAS PROPIEDADES FISICAS	PROCEDENCIA
Color	Aguas residuales domesticas e industriales Degradación natural de materia orgánica
Olor	Agua residual en descomposición, residuos industriales
Sólidos	Agua de suministro, aguas residuales domesticas e Industriales, erosión del suelo, infiltración.
Temperatura	Aguas residuales domesticas e industriales
CONSTITUYENTES QUIMICOS ORGANICOS	
Carbohidratos	Aguas residuales domésticas, industriales y comerciales
Grasas animales, aceites y grasa	Aguas residuales domésticas, industriales y comerciales
Pesticidas	Residuos agrícolas
Fenoles	Vertidos industriales
Proteínas	Aguas residuales domésticas, industriales y comerciales
Agentes y tensioactivos	Aguas residuales domésticas, industriales y comerciales
Otros	Degradación natural de materia orgánica
INORGANICOS	
Cloruros	Aguas residuales domésticas, agua de suministro, infiltración de aguas subterráneas
Metales pesados	Vertidos industriales
Nitrógeno	Residuos agrícolas y aguas residuales domesticas
pH	Aguas residuales domésticas, industriales y comerciales
Fósforo	Aguas residuales domésticas, industriales y comerciales
Azufre	Aguas residuales domésticas, industriales y comerciales
Alcalinidad	Aguas residuales domésticas, agua de suministro, infiltración de agua subterránea.
CONSTITUYENTES BIOLÓGICOS	
Animales	Cursos de agua y plantas de tratamiento
Plantas	Cursos de agua y plantas de tratamiento

Fuente: Ingeniería de Aguas Residuales 1996, Metcalf (1995)

➤ **Contaminantes de Importancia en el Tratamiento del Agua Residual.**

En la tabla N° 2.2 se describen los contaminantes de interés en el tratamiento del agua residual. Las normas que regulan los tratamientos secundarios están basadas en las tasas de eliminación de la materia orgánica, sólidos en suspensión y patógenos presentes en el agua residual. Cuando se pretende reutilizar el agua residual, las exigencias normativas incluyen también la eliminación de compuestos orgánicos refractarios, metales pesados y en algunos casos, sólidos inorgánicos

Tabla 2. Contaminantes de importancia en el tratamiento del agua residual

CONTAMINANTES	RAZÓN DE LA IMPORTANCIA
Sólidos en suspensión	Los sólidos en suspensión pueden dar lugar al desarrollo de depósitos de fango y de condiciones anaerobias cuando se vierte agua residual sin tratar al entorno acuático
Materia orgánica biodegradable	Compuesta principalmente por proteínas, carbohidratos, grasas animales, la materia orgánica biodegradable se mide, en la mayoría de las ocasiones, en función de la DBO (demanda bioquímica de oxígeno) y la DQO (demanda química de oxígeno). Si se descargan al entorno sin tratar su estabilización biológica puede llevar al agotamiento de los recursos naturales de oxígeno y al desarrollo de condiciones sépticas
Patógenos	Pueden transmitirse enfermedades contagiosas por medio de los organismos patógenos presentes en el agua residual
Nutrientes	Tanto el nitrógeno como el fósforo, junto con el carbono, son nutrientes esenciales para el crecimiento. Cuando se vierten al entorno acuático, estos nutrientes pueden favorecer el crecimiento de una vida acuática no deseada. Cuando se vierten al terreno en cantidades excesivas, también pueden provocar la contaminación del agua subterráneas
Materia orgánica	Esta materia orgánica tiende a resistir los refractarios métodos convencionales de tratamiento. Ejemplos típicos son los agentes tenso activos, los fenoles y los pesticidas agrícolas
Metales pesados	Los metales pesados son, frecuentemente, añadidos al agua residual en el curso de ciertas actividades comerciales e industriales, y puede ser necesario eliminarlos si se pretende reutilizar el agua residual

Fuente: Metcalf (1995)

2.1.2. Iones metálicos pesados

2.1.2.1. Importancia del análisis de los metales pesados

La contaminación en los ríos se produce, bien por la presencia de compuestos o elementos que normalmente no estarían sin la acción del hombre, o por un aumento o descenso de la concentración normal de las sustancias ya existentes debido a la acción humana. Uno de los componentes químicos potencialmente más tóxicos son los metales pesados, y entre ellos Sb, As, Mn, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Se, Zn.

La importancia que tiene el estudio de metales pesados en aguas y sedimentos es por su elevada toxicidad, alta persistencia y rápida acumulación por los organismos vivos. Sus efectos tóxicos de los metales pesados no se detectan fácilmente a corto plazo, aunque sí puede haber una incidencia muy importante a mediano y largo plazo. Los metales son difíciles de eliminar del medio, puesto que los propios organismos los incorporan a sus tejidos y de éstos a sus depredadores, en los que se acaban manifestando. (Valencia, 2000).

2.1.3. Contaminación de aguas superficiales por metales pesados

Los metales pesados tienen tendencia a formar asociaciones, con sustancias minerales (carbonatos, sulfatos, etc.) y en mayor grado con sustancias orgánicas, mediante fenómenos de intercambio iónico, adsorción, formación de combinaciones químicas, etc., por lo que se acumulan en el medio ambiente, principalmente en los sedimentos de ríos, lagos y mares.

Estos elementos por otra parte, pueden pasar fácilmente de fases sólida y líquida de los sistemas acuáticos y viceversa, debido tanto a variaciones de los componentes bióticos como abióticos, lo que hace que los sedimentos no sean compartimentos estancos de metales.

Las altas concentraciones de metales pesados en las aguas de corrientes fluviales asociados a sulfuros tales como el As, Mn, Cd, Cu, Pb y Zn pueden atribuirse a la minería y son causa del fuerte impacto en el medio ambiente

En cambio, otros metales no-sulfurosos como el Cr, Ni y Hg posiblemente indican una contaminación antropogénica de metales pesados que están estrechamente asociados con las descargas industriales. (Valencia, 2000).

2.1.3.1. Toxicidad y Bioacumulación de los metales pesados y los factores que la modifican

El grado de toxicidad potencial y la biodisponibilidad que un metal pesado presente en un ambiente dado depende de una serie de factores que si bien están muy interrelacionados, se pueden clasificar en dos grupos: (Arboleda, 1992).

- **Factores Abióticos**

Las cuales se dividen a su vez en dos subgrupos:

a) **Factores inherentes al metal**, entre los que se encuentran la naturaleza del metal, su abundancia de disponibilidad en el medio, su estado molecular específico y su tiempo de permanencia en el sistema.

La toxicidad depende en primer lugar de la propia naturaleza del metal y de su disponibilidad en el ambiente. Atendiendo a estos dos factores Wood (1974) clasificó los metales en tres categorías:

b) **No crítico**: Na, K, Mg, Ca, H, N, C, P, Fe, S, Cl, Br, F, Li, Rb, Sr, Si, Mn y Al*. *El aluminio es tóxico para la biota, tanto terrestre como acuática, cuando se moviliza a un pH bajo (Förstne, 1989).

c) **Tóxicos pero muy insolubles**: Ti, Hf, Zr, W, Nb, Ta, Re, Ga, Os, Rh, Ir, Ru y Ba.

d) **Muy tóxicos y relativamente disponibles**: Be, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Cr, As, Se, Te, Pd, Ag, Cd, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Sb y Bi.

e) **Factores físico-químicos ambientales**, principalmente el pH, potencial redox, presencia de iones inorgánicos (tanto aniones, como cationes), existencia de minerales de arcilla e hidróxidos metálicos, cantidad de materia orgánica, temperatura, contenido de oxígeno, etc.

Todos los factores inherentes al metal son modificables por factores físico-químicos ambientales.

- **Factores bióticos**

El comportamiento de los metales no depende solo de parámetros físico-químicos, si no que se ve afectado por factores biológicos que intervienen en la

solubilización e insolubilización de elementos inorgánicos, alteración de minerales y formación de depósitos (Valdez, 2007).

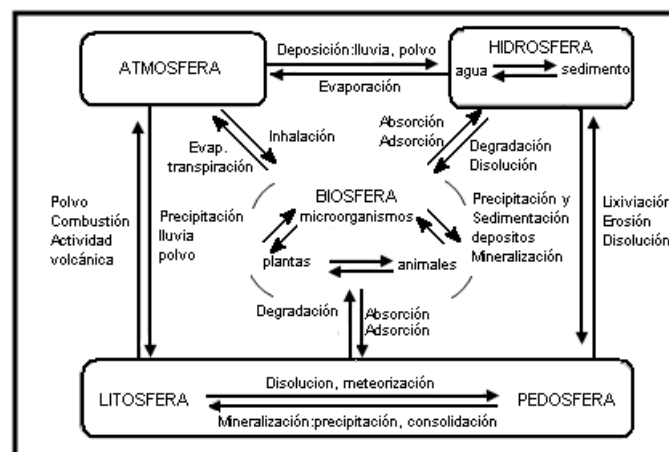
La toxicidad de los metales pesados en los sistemas acuáticos está condicionada de forma importante a su vez por:

- El grado de bioasimilación y por los mecanismos de defensa que esgriman los organismos frente a los metales.
- La acción que la propia biota pueda ejercer sobre su especie química.

2.1.3.2. Vías de entrada y origen de los metales pesados en los sistemas acuáticos

Los metales tienen tres vías principales de entrada en el medio acuático:

- La vía atmosférica**, se produce debido a la sedimentación de partículas emitidas a la atmósfera por procesos naturales o antropogénicos (principalmente combustión de combustibles fósiles y procesos de fundición de metales).
- La vía terrestre**, producto de filtraciones de vertidos, de la escorrentía superficial de terrenos contaminados (minas, utilización de lodos como abono, lixiviación de residuos sólidos, precipitación atmosférica, etc.) y otras causas naturales.
- La vía directa**, de entrada de metales es a consecuencia de los vertidos directos de aguas residuales industriales y urbanas a los cauces fluviales.



Figuras 1. Ciclo biogeoquímico general de los metales pesados

Fuente: Valdez, 2007

En los sistemas acuáticos continentales (ríos, lagos, embalses, etc.) los metales pesados son introducidos como resultado de la acción de procesos naturales y antropogénicos. Por ello, vamos a distinguir entre un origen natural de metales pesados y otro antropogénico. (Valdez, 2007).

2.1.3.3. Origen antropogénico

Se entiende por contaminación de origen antropogénico la procedente de la intervención humana en el ciclo biogeoquímico de los metales pesados. El uso de los metales pesados ha ido aumentando paralelamente al desarrollo industrial y tecnológico.

Actualmente es difícil encontrar una actividad industrial o un producto manufacturado en los que no intervenga algún metal pesado los principales orígenes antropogénicos de metales pesados pueden ser agrupados en: industriales, agrícolas, ganaderos, domésticos y mineros. (Fernández, 2008).

2.1.3.4. Origen natural

El contenido en elementos metálicos de un suelo libre de interferencias humanas, depende en primer grado de la composición de la roca madre originaria y de los procesos erosivos sufridos por los materiales que conforman el mismo.

La acción de los factores medioambientales sobre las rocas y los suelos derivados de ellas son los determinantes de las diferentes concentraciones basales (niveles de fondo) de metales pesados en los sistemas fluviales (aguas, sedimentos y biota).

Tabla 3. Concentraciones de metales pesados en varios tipos de rocas (mg/g)

ELEMENTOS	ROCAS				
	GRANITICAS	ESQUISTOS	ARCILLAS	ARENISCAS	CARBONATOS
Antimonio	0,20	1,50		0,20	0,20
Arsénico	1,90	13,00	1,00	9,70	8,10
Cadmio	0,13	0,30	13,00	0,02	0,04
Cobre	30,00	45,00	0,42	15,00	4,00
Cromo	22,00	90,00	250,00	35,00	11,00
Mercurio	0,08	0,40	0,02	0,03	0,04
Níquel	15,00	68,00	225,00	2,00	20,00
Plomo	15,00	20,00	80,00	7,00	9,00
Zinc	60,00	95,00	165,00	16,00	20,00

Fuente: Panczner, W. D. (1987).

Tabla 4. Propiedades físicas-químicas del manganeso

Nombre	Manganeso
Número atómico	25
Valencia	2,3.4.6.7
Estado de oxidación	+2
Electronegatividad	1,5
Radio covalente (Å)	1,39
Radio iónico (Å)	0,80
Radio atómico (Å)	1,26
Configuración electrónica	[Ar]3d ⁵ 4s ²
Masa atómica (g/mol)	54,938
Densidad (g/ml)	7,43
Punto de ebullición (°C)	2150
Punto de fusión (°C)	1245

Fuente: Valdez (2007)

2.1.4. Tratamiento de aguas residuales

2.1.4.1. Introducción

Uno de los grandes retos de nuestro tiempo consiste en asegurar la conservación y regeneración de los recursos naturales. De entre los recursos que se han mostrado finitos y extremadamente frágiles destaca el agua. Por esta razón, en los últimos años se han ido estableciendo los principios fundamentales de la ordenación jurídica del agua, que posteriormente se han ido aplicando en los planes nacionales de saneamiento y depuración en muchos países. La legislación es cada vez más exigente con las características del agua que debe ser vertida a las aguas continentales y se hace cada vez más necesaria su reutilización para riego, a escala industrial, etc. Esto está obligando a la puesta en marcha de procesos de tratamiento de aguas cada vez más especializados que permitan adaptar el agua a las exigencias gubernamentales. Técnicas como la adsorción con precursores renovables, intercambio iónico, ultrafiltración o la ósmosis inversa empiezan a imponerse como único medio para la eliminación de compuestos altamente refractarios al tratamiento biológico como los metales pesados, compuestos poliméricos, etc. (Valencia, 2000).

2.1.4.2. Método de eliminación mediante membranas de filtración

Hasta el momento actual se han usado en la industria química los filtros y las columnas rellenas para la separación de sólidos, líquidos o gases. Sin embargo, en los últimos decenios se han ido introduciendo cada vez más las membranas de distintos tipos en los procesos industriales con diversas ventajas, energéticas, de calidad, económicas y tecnológicas. Las membranas cubren rangos de filtración que no son cubiertos habitualmente por otros elementos filtrantes tradicionales.

Ellas logran separaciones de tipo físico con tamaños de corte muy exactos, desde varios micrones (μm) hasta fracciones de nanómetro (nm), denominándose sucesivamente membranas de micro filtración, ultrafiltración, nano filtración u ósmosis inversa de acuerdo con el rango abarcado. En la práctica, se trata de láminas muy delgadas de polímeros, geles, vidrio, metal, cerámica, carbón o materiales compuestos de éstos; con alta permeabilidad y estructura uniforme de poros.

Esta textura les proporciona propiedades muy valiosas para los procesos de separación de fases, de moléculas en estado líquido o gaseoso, de microorganismos, e incluso, de radioisótopos; con mayor eficiencia y menor costo que con las técnicas convencionales. A diferencia de otros sistemas de separación mecánica, tales como la centrifugación, tamizado o filtración tradicional, las membranas pueden operar continuamente, ahorrar energía, son fáciles de escalar y se combinan con otros procesos.

Adicionalmente, las unidades trabajan bajo condiciones suaves de proceso sin aditivos, mientras que sus propiedades pueden ser bien ajustadas para adecuarse a los requerimientos de los usuarios finales. Debido al bajo costo y comportamiento satisfactorio de las aplicaciones de las membranas se han extendido prácticamente a todas las ramas de la industria química: industria alimentaria (lácteos, jugos, bebidas y licores), industria farmacéutica (agua ultra pura, sueros, etc.), biotecnología (separación de proteínas, virus y bacterias, recuperación de solventes, cultivo de especies marinas), agroindustria azucarera, medio ambiente (potabilización de aguas, tratamiento de residuales con plata, cromo, manganeso, cobre, cadmio y otros metales).

Los principales obstáculos para que las membranas lleguen a dominar completamente los procesos de separación y purificación en la industria química, son el alto costo de la

inversión inicial, la solución de los problemas específicos de tупición de las membranas para cada aplicación. (Campos 2005).

2.1.4.3. Métodos de eliminación de iones metálicos pesados

Los metales pesados constituyen casi siempre un problema de importancia mayor, Se pueden eliminar por métodos con agentes químicos y fisicoquímicos.

Los métodos con agentes químicos corresponden fundamentalmente a precipitación, con algún reactivo adecuado. Por ejemplo, el mercurio se hace reaccionar con Na₂S (soluble), dando origen al HgS insoluble. Muchos otros metales formadores de sulfuros (por ejem.: Pb, Zn) pueden precipitarse de la misma manera. (Valencia, 2000).

Tabla 5. Agentes empleados para la eliminación de iones metálicos pesados por Precipitación

Agente de precipitación	Ventajas	Inconvenientes
Hidróxido cálcico	Bajo coste	Impurezas, proceso lento Precip. CaSO ₄ , CaCO ₃
Carbonato sódico	Soluble rápido	Coste superior
Hidróxido sódico	Limpio, rápido	Coste relat. Alto
Amoniacó	Soluble rápido	Forma complejos, nitrato amoniacó residual
Sulfuro sódico	Productos muy Insolubles	Desprende H ₂ S
Acido sulfúrico	Rápido, bajo coste	Precip. CaSO ₄
Acido clorhídrico	Rápido, limpio	Coste relat. Alto
Dióxido de carbono	Disponibile gases combustible	

Fuente: Metcalf (1995)

Los métodos físico-químicos se basan en la captación del metal por compuestos con capacidades “sorcitivas”: susceptibles de incorporar el metal a su estructura cristalina, en unos casos sustituyendo a algún otro catión no tóxico (intercambio iónico), en otros casos precipitando sobre el compuesto que actúa como trampa para el metal.

Tabla 6. Precipitación de metales pesados mediante diferentes reactivos

Residuo	Metales	Reactivo	%Recuperación
Recubrimientos	Cd, Cu, Zn	Sulfuro	> Cd, Cu, Zn
Acabados metálicos	Cu, Cr, Ni	NaOCl, NaOH	88 Cu, Cr, Ni
Agua residual	Cr, Ni	Na ₂ CO ₃	98 Ni
Soluciones metálicas	Cu	CaCO ₃	75-80 Cu
Fango electrolítico Compuestos Cu/As	Cu Au, Ag, Cu, Se, As, Cu	Cloración Sulfuro	99,7 Au 99,9 As, 99 Cu
Minería	Al, Cu, Ca, Mg Mn, Ni, Fe, Zn	Sulfuro+ hidróxido + agente oxidante	>85 metales
Cu no electrolítico	Cu	NH ₃	90-96 Cu
Impresión	Cu	NH ₃	99,5 Cu
Residuo eléctrico	Cu, Ni, W	Carbonato, hidróxido	98 Cu, Ni-100 W
Residuo industrial	Cu	Na ₂ S ₂ O ₃	99,7 Cu
Residuo electrolisis	Co, Cu, Ni	H ₂ O ₂ , ácido oxálico	93-99 Co, Cu, Ni

Fuente: Metcalf (1995)

2.1.4.4. Empleo de algas marinas para la biosorción de metales pesados en aguas residuales

En los últimos años, la tecnología de biosorción, basada en la habilidad de ciertas biomásas de capturar especies metálicas de soluciones acuosas, ha recibido especial atención por su potencialidad para el tratamiento de aguas residuales. Varios estudios han demostrado que la biomasa de diferentes especies de bacterias, hongos y algas como por ejemplo: (*Corallina officinalis L.*, *Porphira columbina*, y *Codium fragile*) son capaces de concentrar en sus estructuras iones metálicos que se encuentran en ambientes acuáticos. (Garcés, 2002).

A nivel internacional, se ha estudiado con particular interés el comportamiento de varias algas marinas como biosorbente de metales tóxicos, por su carácter renovable y bajo costo, con el objeto de utilizarlas de manera más económica que los adsorbentes convencionales para el tratamiento de efluentes en gran escala. Sin embargo, se han encontrado diferencias considerables dependiendo de la especie de alga empleada.

El comportamiento de las algas en la biosorción de las especies metálicas se compara con el de una muestra de carbón activado comercial utilizado como referencia. Se determinan y analizan las isotermas de equilibrio para la sorción de los iones metálicos pesados como níquel cromo, cadmio mediante la aplicación de modelos de adsorción.

Las tres especies de algas son menos efectivas en la biosorción de níquel en concordancia con el comportamiento determinado para el carbón comercial.

2.1.4.5. Eliminación por intercambio iónico con zeolitas naturales

La propiedad de Intercambio Iónico (I.I.) se ha observado en minerales silicatos cristalinos como arcillas, feldespatoideos y zeolitas. Se considera una *propiedad intrínseca* de estos minerales pues es producto de la sustitución isomórfica de los átomos de silicio de su estructura cristalina por otro átomo.

En el caso de las zeolitas esta sustitución ocurre por átomos tetravalentes de aluminio lo que produce una carga neta negativa en la estructura que se compensa por cationes fuera de ellas. Estos cationes son intercambiables de ahí la *propiedad intrínseca* de I.I. que también es una manifestación de su naturaleza de estructura cristalina microporosa, pues las dimensiones de sus cavidades y de los cationes que se intercambian determinan el curso del proceso. El comportamiento de I.I. en las zeolitas depende de varios factores que determinan una mayor *selectividad* en las zeolitas a determinados cationes: (Volke, 2002).

- Naturaleza de los cationes: tamaño, carga iónica, forma.
- Temperatura
- Concentración de los cationes en solución.
- Aniones asociados con los cationes en solución.
- Solvente –agua, solventes orgánicos-· Estructura de la zeolita –topología de la red, densidad de carga de la red.

La *capacidad de intercambio iónico* (C.I.I.) de una zeolita es una magnitud que da una medida del monto de equivalentes de un catión que es capaz de retener por intercambio iónico una masa de zeolita. Esta capacidad está directamente relacionada con la cantidad de Al presente en la red zeolítica y depende directamente de su composición química. Una alta capacidad de intercambio iónico corresponde a zeolitas con baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. (Volke, 2002).

Desde el punto de vista del control ambiental mediante la eliminación de contaminantes la gran mayoría de los autores coinciden en la superioridad de las zeolitas naturales atendiendo a:

- Bajo costo de extracción y acondicionamiento para el intercambio
- Disponibilidad de grandes volúmenes
- Excelente estabilidad a los procesos químicos y térmicos que permite su reactivación y utilización en varios ciclos.

2.1.5. Método de adsorción con carbón activado

La adsorción es un proceso donde un sólido se utiliza para eliminar una sustancia soluble del agua. En este proceso el carbón activo es el sólido. El carbón activo se produce específicamente para alcanzar una superficie interna muy grande (entre 500 – 1500 m² /g). Esta superficie interna grande hace que el carbón tenga una adsorción ideal. El carbón activo viene en dos variaciones: Carbón activado en polvo (PAC) y carbón activado granular (GAC). La versión de GAC se utiliza sobre todo en el tratamiento de aguas; El carbón activo se usa por ejemplo en los siguientes procesos: (Fruz, 2003).

- Depuración de agua subterránea
- Decloración del agua
- Depuración de aguas para piscinas
- Tratamiento de las aguas residuales contaminadas con metales pesados.

2.1.5.1. Adsorción

Es un proceso físico, mediante el cual, pequeñas partículas o moléculas (adsorbato), son atraídas y adheridas a la superficie de otra sustancia de mayor tamaño (adsorbente).

La cantidad de sustancias adsorbidas y la velocidad de adsorción depende de varios factores como son la superficie expuesta a las partículas a adsorber, la concentración de estas partículas o contaminante, la temperatura y el pH del líquido.

El fenómeno de la adsorción tiene lugar por la interacción, principalmente atribuida a fuerzas de Van der Waals, entre la superficie del adsorbente y las moléculas de la sustancia contaminante presente en el gas o en el líquido. En la adsorción hay que destacar dos factores: 1) Intensidad de adsorción y 2) Capacidad de adsorción.

La intensidad de adsorción es la fuerza con la que la sustancia adsorbida es fijada sobre el adsorbente, así una sustancia que ha sido adsorbida por carbón activo puede ser desplazada por otra que tenga una intensidad de adsorción mayor. En principio, la intensidad de adsorción es función inversa de la solubilidad.

La adsorción es un proceso donde un sólido se utiliza para quitar una sustancia soluble del agua. Las moléculas a partir de la fase del gas o del líquido serán unidas de una manera física a una superficie, en este caso la superficie es de carbón activo. El proceso de la adsorción ocurre en tres pasos: (Fruz, 2003).

- Macro transporte: El movimiento del material orgánico a través del sistema de los macro-poros del carbón activo (macro-poros $> 50\text{nm}$)
- Micro transporte: El movimiento del material orgánico a través del sistema de los micro-poros del carbón activo (microporo $< 2\text{nm}$; meso-poro 2-50nm)
- Absorción: La adhesión física del material orgánico en la superficie del carbón activo en los meso-poros y micro-poros del carbón activo

El nivel de actividad de la adsorción se basa en la concentración de la sustancia en el agua, la temperatura y la polaridad de la sustancia. Una sustancia polar (es una sustancia que es soluble en agua) no puede ser eliminada o es malamente eliminada por el carbón activo, una sustancia no polar puede ser totalmente eliminada por el carbón activo. Cada clase de carbón tiene su propia isoterma de adsorción y en el campo del tratamiento de aguas esta isoterma viene definida por la función de Freundlich. (Pinmated, 2001).

2.1.5.2. Adsorción física y adsorción química

Dependiendo del tipo de interacción existente entre las dos especies se habla de *adsorción física* y de *adsorción química*. En el primer caso, las interacciones son del tipo de van der Waals, relativamente débiles y de largo alcance. En el segundo caso, se forma un verdadero enlace químico entre adsorbato y sustrato. La distinta naturaleza de estas interacciones genera muchas diferencias entre ambos tipos de adsorción, entre las que cabe destacar las siguientes: (Fruz, 2003).

- 1) la velocidad de adsorción es mucho mayor en el caso de la *fisisorción* debido a que en este caso prácticamente no hay barrera energética para el proceso de adsorción.
- 2) como consecuencia de la mayor energía de interacción, la entalpía de adsorción es mucho mayor en la *quimisorción*.

3) debido a la formación de los enlaces químicos, la adsorción química se limita a una única capa de adsorbato, mientras que en la fisisorción es común la presencia de múltiples capas (es también posible la presencia de una primera capa quimisorbida y capas adicionales fisisorbidas).

4) la adsorción química es, lógicamente, muy selectiva (como cualquier reacción química), mientras que la adsorción física no lo es.

Cabe distinguir un tercer tipo de tipo de adsorción según que la atracción entre el soluto y el adsorbente: Intercambio iónico o de tipo eléctrico, este tipo cae de lleno dentro del intercambio iónico y a menudo se le llama adsorción por intercambio, que es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie. Para dos adsorbatos iónicos posibles, a igualdad de otros factores, la carga del ión es el factor determinante en la adsorción de intercambio. Para iones de igual carga, el tamaño molecular (radio de solvatación) determina el orden de preferencia para la adsorción.

2.1.5.3. Floculación

Es un proceso químico mediante el cual, con la adición de sustancias denominadas floculantes, se aglutinan las sustancias coloidales presentes en el agua, facilitando de esta forma su decantación y posterior filtrado. Es un paso del proceso de potabilización de aguas de origen superficial y del tratamiento de aguas servidas domésticas, industriales y de la minería.

Los compuestos que pueden estar presentes en el agua pueden ser:

- Sólidos en suspensión;
- Partículas coloidales (menos de 1 micra), gobernadas por el movimiento browniano; y,
- Sustancias disueltas (menos que varios nanómetros).

El proceso de floculación es precedido por la coagulación, por eso se suele hablar de los procesos de coagulación-floculación. Estos facilitan la retirada de las sustancias en suspensión y de las partículas coloidales.

La floculación es la aglomeración de partículas desestabilizadas en microfloculos y después en los floculos más grandes que tienden a depositarse en el fondo de los recipientes construidos para este fin, denominados sedimentadores.

Los factores que pueden promover la coagulación-floculación son el gradiente de la velocidad, el tiempo y el pH. El tiempo y el gradiente de velocidad son importantes al aumentar la probabilidad de que las partículas se unan y da más tiempo para que las partículas descendan, por efecto de la gravedad, y así se acumulen en el fondo. Por otra parte el pH es un factor prominente en la acción desestabilizadora de las sustancias coagulantes y floculantes.

La solución floculante más adecuada a la naturaleza de los materiales en suspensión con el fin de conseguir aguas decantadas limpias y la formación de lodos espesos se determina por pruebas, ya sea en laboratorio o en el campo.

En la minería, los floculantes utilizados son polímeros sintéticos de alto peso molecular, cuyas moléculas son de cadena larga y con gran afinidad por las superficies sólidas. Estas macromoléculas se fijan por adsorción a las partículas y provocan así la floculación por formación de puentes interpartículas. (Cánepa 2000).

Factores que influyen en la Floculación

Cánepa (2000) muestra los principales factores:

- La naturaleza del agua;
- Las variaciones de caudal;
- La intensidad de agitación;
- El tiempo de floculación, y
- El número de compartimentos de la unidad

Tipo de Floculadores

Los Floculadores se clasifican en lentos y rápidos. Más adelante el Centro panamericano de ingeniería sanitaria (CEPIS), los clasifican en mecánicos e Hidráulicos, Cánepa (2000) los clasifica de la siguiente forma:

- De potencia, que a su vez se dividen en hidráulicos y mecánicos
- Contacto de Sólidos, siendo el más conocido el de manto de lodos.

Cárdenas (2000) informa que los más utilizados son los de potencia, y en nuestro país son los hidráulicos, por el bajo consumo energético y la facilidad de mantenimiento, mientras

que en países industrializados es muy común el uso de Floculadores mecanizados (Ritcher, 1992).

Los Floculadores Hidráulicos, son aquellos que aprovechan la energía del agua para realizar las operaciones de coagulación y floculación.

Las principales dificultades que presenta el proceso de coagulación son las siguientes:

- Flóculos pequeños por coagulación a baja temperatura.
- Flóculos de coagulación lenta en aguas coloreadas.
- Flóculos de estructura frágil.
- Presencia de tensioactivos que dispersan los flóculos.

Estas dificultades han promovido la búsqueda de métodos y/o productos químicos que ayuden a su resolución. Los coadyuvantes de coagulación o floculantes no son coagulantes, pero ayudan al proceso de formación del flóculo, actuando de puente o unión para captar mecánicamente las partículas en suspensión. La diferencia básica entre coagulante y floculante reside en que el coagulante anula las fuerzas repulsivas entre las partículas coloidales, iniciando la formación de microflóculos, y el floculante engloba estos microflóculos aumentando su tamaño y densidad de modo que sedimenten más fácil y rápidamente (González, 1983 b).

El empleo de floculantes o Polielectrolitos permite tratar mayores caudales de agua en estaciones depuradoras de aguas potables y residuales, además mejora la floculación cuando ésta es difícil por cambios de calidad, bajas temperaturas, etc. En cuanto al mecanismo de floculación, los polímeros reaccionan con los coágulos a través de:

- neutralización de cargas.
- mecanismo de creación de puentes.

La neutralización de cargas tiene lugar de la misma manera que la neutralización llevada a cabo por las sales metálicas. El polímero tiene una carga opuesta a la de las partículas coloidales, de modo que la carga de los coloides es neutralizada por la carga del polímero. Véase la Figura 5.

2.1.5.4. Coagulación

Proceso unitario para la disminución de metales es el de coagulación, el cual consta del ingreso de un químico denominado *coagulante* en una determinada dosis.

Bratby (2006, p. 5) nos explica que la **coagulación** es el proceso mediante el cual un sistema dado puede transformarse de un estado estable a uno inestable. En otras palabras es la desestabilización del sistema (al desestabilizar el sistema se refiere a cambiar cargas eléctricas de las partículas suspendidas, de negativas a positivas y viceversa).

Cárdenas (2000), agrega que la coagulación es la desestabilización de un coloide producida por la eliminación de las dobles capas eléctricas que rodean a todas las partículas coloidales, con la formación de núcleos microscópicos.

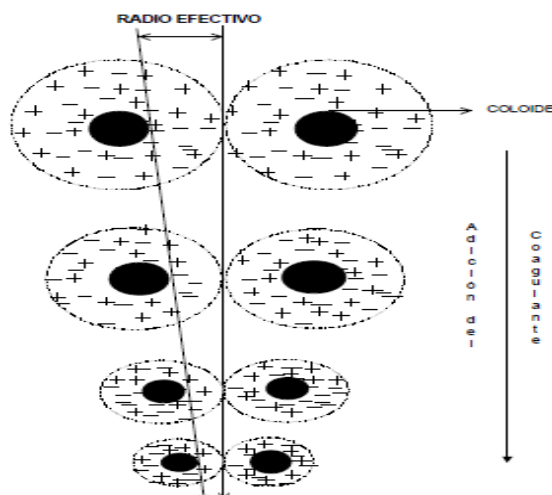
Es un proceso de desestabilización química de las partículas coloidales que se producen al neutralizar las fuerzas que los mantienen separados, por medio de la adición de los coagulantes químicos y la aplicación de la energía de mezclado.

En la siguiente figura 3 se muestra como las sustancias químicas anulan las cargas eléctricas de la superficie del coloide permitiendo que las partículas coloidales se aglomeren formando flóculos.

La coagulación es el tratamiento más eficaz pero también es el que representa un gasto elevado cuando no está bien realizado. Es igualmente el método universal porque elimina una gran cantidad de sustancias de diversas naturalezas y de peso de materia que son eliminados al menor costo, en comparación con otros métodos.

El proceso de coagulación mal realizado también puede conducir a una degradación rápida de la calidad del agua y representa gastos de operación no justificadas. Por lo tanto que se considera que la dosis del coagulante condiciona el funcionamiento de las unidades de decantación y que es imposible de realizar una clarificación, si la cantidad de coagulante está mal ajustada.

En esta figura se muestra como las sustancias químicas anulan las cargas eléctricas sobre la superficie del coloide, permitiendo que las partículas coloidales se aglomeren formando flóculos. (Restrepo, 2009).



Figuras 2. Coagulación

Fuente: Pinmated 2007

Los coagulantes suelen ser productos químicos que en solución aportan carga eléctrica contraria a la del coloide. Habitualmente se utilizan sales con cationes de alta relación carga/masa (Fe^{3+} , Al^{3+}) junto con polielectrolitos orgánicos, cuyo objetivo también debe ser favorecer la floculación: (Cárdenas, 2000)

- **Sales de Fe^{3+} :** Pueden ser Cl_3Fe o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, con eficacia semejante. Se pueden utilizar tanto en estado sólido como en disoluciones. La utilización de una u otra está en función del anión, si no se desea la presencia de cloruros o sulfatos.
- **Sales de Al^{3+} :** Suele ser $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ o policloruro de aluminio. En el primer caso es más manejable en disolución, mientras que en el segundo presenta la ventaja de mayor porcentaje en peso de aluminio por kg dosificado.
- **Polielectrolitos:** Pueden ser polímeros naturales o sintéticos, no iónicos (poliacrilamidas) aniónicos (ácidos poliacrílicos) o catiónicos (polivinilaminas). Las cantidades a dosificar son mucho menores que para las sales, pero tanto la eficacia como el coste es mucho mayor.

Tabla 7. Poder coagulante relativo de distintos reactivos.

Coagulante	Coloides positivos	Coloides negativos
NaCl	1	1
Na ₂ SO ₄	30	1
Na ₃ PO ₄	1000	1
MgSO ₄	30	30
AlCl ₂	1	1000
Al ₂ (SO ₄) ₃	30	>1000
ClFe ₃	1	1000
Fe ₂ (SO ₄) ₃	30	>1000

Fuente: Cánepa de Vargas, Lidia (2000)

Los más utilizados son las sales de Aluminio y de Hierro; al adicionarlas al agua se producen una serie de reacciones muy complejas donde los productos de hidrólisis son más eficaces que los iones mismos; estas sales reaccionan con la alcalinidad del agua y producen los hidróxidos de aluminio o hierro. (Restrepo, 2009).

Coagulantes Naturales

Investigadores sugieren que el aluminio puede inducir Alzheimer.

En vista de esta posibilidad investigaron sobre el uso de la planta Moringa Oleífera, siendo igual de efectivo que el sulfato de aluminio. Sus beneficios son económicos, ambientales y del cuidado de la salud. Su modo de empleo es mediante la mezcla de sus semillas y agua destilada. La efectividad de recuperación es sobre el 80% en aguas poco turbias. (Restrepo, 2009)

Tabla 8. Efectos de la coagulación sobre sustancias contenidas en el agua.

Parámetros	Red. Max. Obtenida Mediante coagulación (*)	Parámetros	Red. Max. Obtenida Mediante coagulación (*)
Minerales		Orgánicos	
Turbidez	+++	Color	+++
Mat. En suspensión	+++	Olor	0, +
Fosfatos	0	DQO	+++
Nitratos	0	COT	+++
Amonio	0	DBO	+++
Cloruros	0, +	NJELDHAL	+++
Sulfatos	0, +	Fenoles	0
Fluoruros	++	Hidrocarburos aromáticos policíclicos	++
Hierro	+++		
Aluminio	+++		
Manganeso	+	Pesticidas	+++
Cobre	+++	Detergentes	0, +
Zinc	++		
Cobalto	0		
Níquel	0		
Arsénico	+++ As ⁺⁵ +++ As ⁺³	Microorganismos	-
Cadmio	++, +++	Virus	+++
Cromo	+ Cr ⁺⁶ , +++Cr ⁺³	Bacterias	+++
Plomo	+++	Algas	++
Mercurio	++	-	-
Cianuro	0	-	-

Fuente: Restrepo 2009

(*) Reducción máxima obtenida mediante coagulación:

- 0 nada de reducción
- + 0 a 20 % de reducción
- ++ 20 a 60 % de reducción
- +++ más de 60 % de reducción

Otras investigaciones sugieren el uso del Cactus como un coagulante eficiente frente a los convencionales (Lau, 2007).

La desventaja del uso de coagulantes naturales es el aumento de la concentración de carbono orgánico disuelto en el agua tratada, el cual al mezclarse con cloro promueve la formación de Trihalometanos, compuestos cancerígenos.

En la Tabla 2.8 se resumen las reducciones que puede conseguirse, en determinados parámetros o sustancias presentes en aguas, mediante la coagulación.

Electrocoagulación

Restrepo (2009), explica que esta forma de coagular aún está en estudio y resulta muy útil. Menciona que consiste en la utilización de energía eléctrica continua para desprender el catión activo del ánodo de sacrificio, el que reacciona con los iones hidroxilos que se forman en el cátodo. De esta manera los contaminantes son desestabilizados y los materiales coloidales se aglomeran para ser eliminados por flotación o por decantación. Es muy útil para cualquier tipo de aguas residuales incluso son metales pesados.

Este sistema se desarrolla en un componente denominado “Celda de Electrocoagulación”, la que está compuesto por Electrodo Solubles (mayormente son de aluminio o hierro) inmersos en un dieléctrico y una fuente de poder de corriente continua. En el interior de la celda se desestabilizan y coagulan simultáneamente los coloides, esto gracias a la diferencias de potenciales. Todo este fenómeno se denomina Electrolisis. Básicamente son reacciones de óxido-reducción en sus ánodos y cátodos respectivamente por acción de la energía externa.

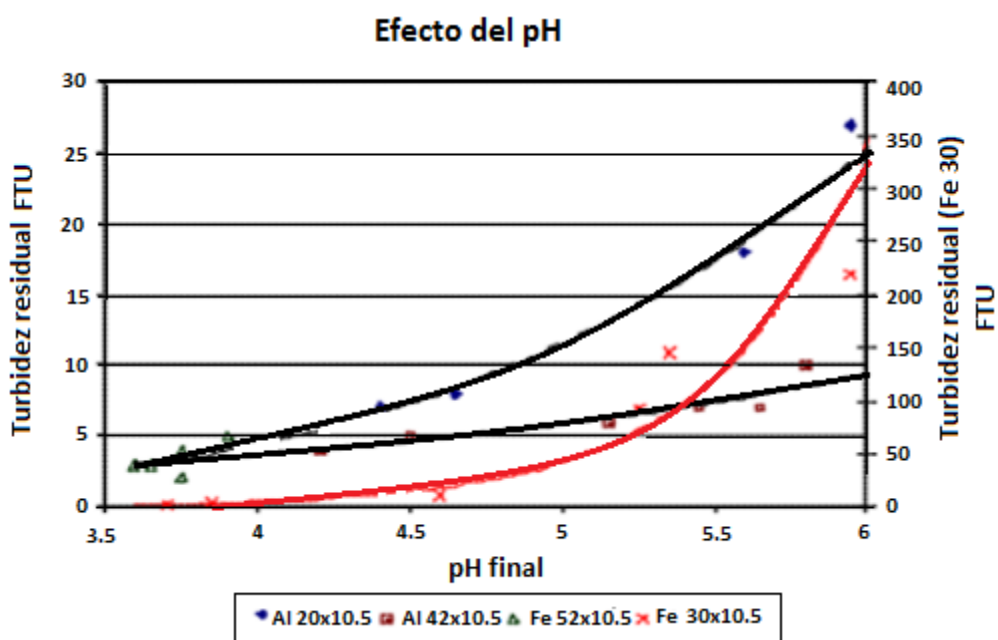
La diferencia entre la coagulación química y la eléctrica es que los procesos de coagulación y floculación ocurren al mismo tiempo, mientras que en la química son contiguos. Es importante mencionar que el agua residual en la celda electrolítica está sometida a una electrolisis.

Factores que influyen en la coagulación

Cárdenas (2000), menciona los diferentes factores que más influyen el proceso de coagulación: el pH, tiempo de retención, la agitación del agua y la temperatura.

➤ **Influencia del pH del Agua**

El rango de pH está en función del tipo de coagulante utilizado y de la naturaleza del agua a tratar; si la coagulación se realiza fuera del rango de pH óptimo entonces se debe aumentar la cantidad del coagulante; por lo tanto la dosis requerida es alta (Figura 2.3). En el caso de sales alúminas el rango óptimo de pH es de 6,5 a 8,0 (Cárdenas 2000). La figura 2.3 muestra la influencia de la temperatura en aguas residuales.



Figuras 3. Influencia del pH en el coagulante

Fuente: Restrepo (2009)

Para Restrepo (2009 pp. 22) mientras más ácida sea el agua, la coagulación será más óptima.

Tabla 9. Características de algunos reactivos coagulantes

Coagulante	Dosis (mg/L)	pH óptimo	Aplicaciones
Cal	150-500	9-11	Eliminación de coloides (1)
$Al_2(SO_4)_3$	75-250	4.5-7	Eliminación de coloides (1)
FeCl ₃	35-150	4-7	Eliminación de coloides (2)
FeCl ₂	70-200	4-7	
FeSO ₄ .7H ₂ O			
Polímero catiónico	2-5		Eliminación de coloides (3)
Polímero aniónico y no iónico		0.25-1.0	Ayudante de floculación y sedimentación

Fuente: Restrepo (2009)

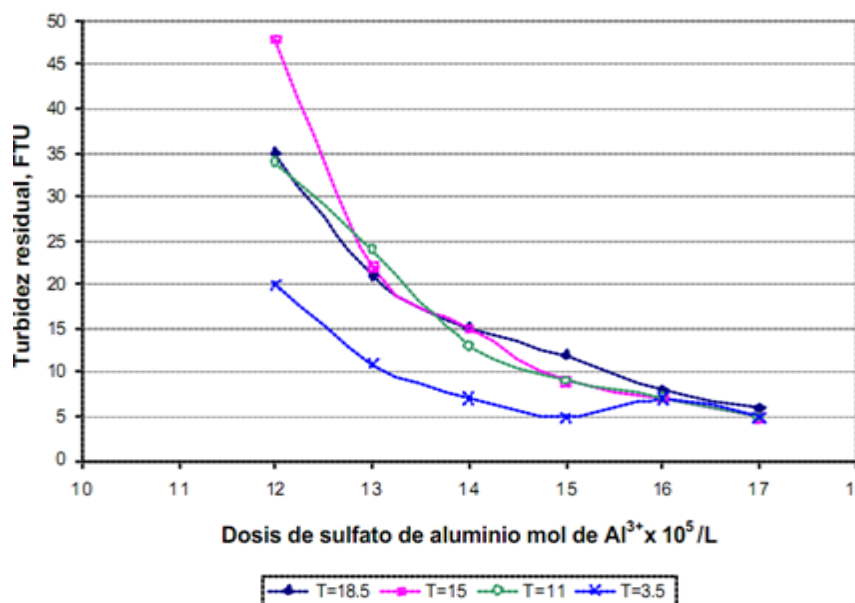
- (1) Eliminación de coloides y de fosforo. Agua de baja alcalinidad y alta concentración de fosforo
- (2) Eliminación de coloides y de fosforo. Agua de baja alcalinidad y alta concentración de fosforo
- (3) Eliminación de coloides. Ayudante con coloides metálicos

➤ **Influencia de la Temperatura del Agua**

Cárdenas (2000), menciona que la variación de 1°C en la temperatura del agua conduce a la formación de corrientes de densidad (variación de la densidad del agua) de diferentes grados que afectan a la energía cinética de las partículas en suspensión, por lo que la coagulación se hace más lenta; temperaturas muy elevadas desfavorecen igualmente a la coagulación.

Al parecer no existe un rango específico de temperatura óptima. Sin embargo Fernández (2005, p. 65) menciona que trabajan mejor en el rango de 3.5 – 25 C.

Un ejemplo claro es el mostrado por el Red Iberoamérica de potabilización del agua (RIPDA), con relación al sulfato de aluminio.



Figuras 4. Efecto de la Temperatura y el sulfato de aluminio en la turbidez

Fuente: (Cárdenas, 2000)

Por ejemplo, el estudio de Cardenas muestra que una disminución de la temperatura del agua en una unidad de decantación conlleva a un aumento de su viscosidad; esto explica las dificultades de la sedimentación de un floculo (Cárdenas, 2000).

Efectos del manganeso en la salud

Estrictamente, y desde el punto de vista químico, los metales pesados están constituidos por elementos de transición y post-transición incluyendo algunos metaloides como el arsénico y selenio. Estos elementos tienen una gravedad específica significativamente superior a la del sodio, calcio, y otros metales ligeros .

Algunos de los efectos que producen los metales pesados en la salud humana son anomalías cromosómicas, daños en los riñones y cerebro; alteraciones dérmicas (melanosis), neurológicas (convulsiones, coma), intestinales (diarrea, vómito), hepáticas (cirrosis), sanguíneas (anemia).

El manganeso es uno de los metales de transición de la tabla periódica; se encuentra entre el cromo y el hierro. En sus muchos compuestos, presenta estados de oxidación de 1+ hasta de 7+. Los estados de oxidación más comunes son 2+, 4+ y 7+. Es uno de los tres elementos trazas tóxicos esenciales, lo cual significa que no es sólo necesario para la supervivencia de los humanos, sino que es también tóxico cuando está presente en

elevadas concentraciones. Los efectos del manganeso mayormente ocurren en el tracto respiratorio y el cerebro. Los síntomas por envenenamiento con manganeso son alucinaciones y daños en los nervios, además puede causar Parkinson, embolia de los pulmones y bronquitis. (Ribeiro 2008)

2.2. MARCO CONCEPTUAL

2.2.1. Floculación

Es un proceso químico mediante el cual, con la adición de sustancias denominadas floculantes, se aglutinan las sustancias coloidales presentes en el agua, facilitando de esta forma su decantación y posterior filtrado. Es un paso del proceso de potabilización de aguas de origen superficial y del tratamiento de aguas servidas domésticas, industriales y de la minería.

Los compuestos que pueden estar presentes en el agua pueden ser:

- Sólidos en suspensión;
- Partículas coloidales (menos de 1 micra), gobernadas por el movimiento browniano; y,
- Sustancias disueltas (menos que varios nanómetros).

El proceso de floculación es precedido por la coagulación, por eso se suele hablar de los procesos de coagulación-floculación. Estos facilitan la retirada de las sustancias en suspensión y de las partículas coloidales.

➤ Dosis óptima de polímero

Es la cantidad máxima de polímero que puede ser adsorbido sobre el sólido para producir un sistema floculado, sin ninguna rotura de enlaces de la superficie después de la formación de los flóculos.

➤ Agitación

Una adecuada agitación es necesaria tanto en el momento de dosificación del polímero como en el proceso de formación y engorde del flóculo. La dispersión del polímero en el agua, exige una rápida agitación para favorecer una floculación homogénea en todos los puntos y crear un tamaño de flóculo igualmente homogéneo. Esta rápida agitación favorece un mayor número de colisiones entre las partículas y las cadenas de polímeros,

asegurando la floculación total de los coágulos. Una vez iniciada la floculación, conviene reducir la velocidad de agitación para evitar la rotura mecánica de los flóculos.

De todos modos, es conveniente siempre un óptimo estado de agitación para lograr que las partículas formen puentes de enlace y se formen agregados.

➤ **Peso molecular del polímero**

Propiedad que caracteriza a los polímeros y determina la eficacia de la floculación. Con un polímero de peso molecular elevado, se consigue adsorber un mayor número de moléculas, se optimiza la dosis de polímero y se incrementa la velocidad de decantación.

➤ **Concentración de los sólidos**

A mayor densidad de sólidos se favorece la estabilidad de los flóculos, debido al aumento de la probabilidad de unión de los fragmentos de flóculos rotos.

➤ **Superficie de los sólidos**

La dosis óptima de floculante es proporcional a la superficie específica del sólido; es decir, al aumentar el tamaño o superficie de la partícula se reduce la dosis de floculante.

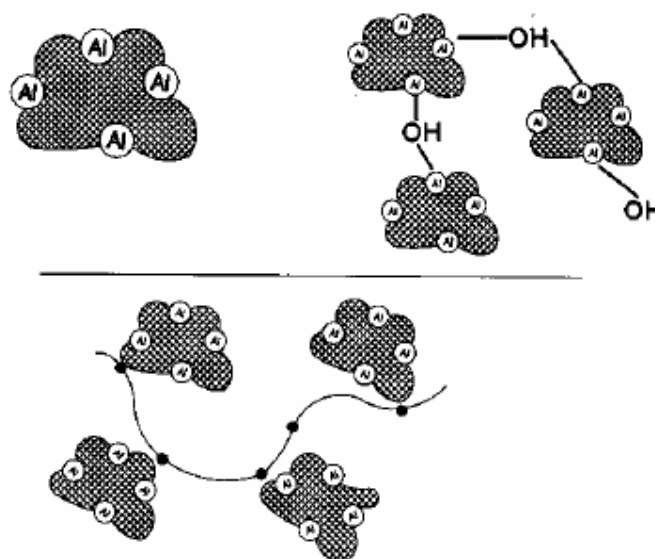
➤ **Efecto del pH**

Afecta a la cantidad y tipo de cargas presentes en la superficie de los sólidos y a la cantidad de carga libre que configura el polímero en disolución. Los polímeros aniónicos son más efectivos, por lo general, a pHs entre 7 y 14; los no iónicos, capaces de adsorber las partículas positivas y negativas, son muy eficaces, en general, a pH 6; y por último, los catiónicos suelen actuar eficazmente a pH entre 4 y 8.

➤ **Efecto de la temperatura**

No siempre una elevada temperatura favorece la floculación, ya que a veces provoca una elevada velocidad de difusión del floculante y de colisión de partículas, que desfavorece la adsorción.

En el siguiente apartado se exponen las características, especificaciones y propiedades de los floculantes empleados en el presente trabajo de investigación.



Figuras 5. Mecanismo de floculación mediante creación de puentes.

Fuente: Pinmated 2007

2.2.2. Coagulación

Es el proceso de desestabilización química de Partículas coloidales realizadas por adición de un coagulante al agua el cual neutraliza las cargas responsables de la estabilidad de las partículas cargadas que generan fuerzas de repulsión superficial las cuales están impidiendo la sedimentación por gravedad en tiempos cortos (de 0.5 a 3 horas) de acuerdo al tamaño y naturaleza del coloide esta partícula puede demorar 100 años para sedimentar naturalmente por la acción de la gravedad

2.3. HIPÓTESIS

2.3.1. Hipótesis general

Utilizando agentes químicos como el sulfato de aluminio $[Al_2(SO_4)_3]$ como coagulante y el hidróxido de sodio (NaOH) e hidróxido de calcio $Ca(OH)_2$ como floculantes, se recupera el manganeso de las aguas residuales del río Inambari (Cuenca del río Ramis) proveniente de la minera Geza Minerales Asís, por el método de precipitación alcalina.

2.3.2. Hipótesis específica

- La concentración del manganeso (Mn) presente en las aguas residuales del río Inambari (Cuenca del río Ramis) proveniente de la minera Geza Minerales Asís se determina por espectroscopia de absorción atómica.
- La evaluación de los parámetros físico químicos del proceso de neutralización de manganeso en aguas residuales del río Inambari (Cuenca del río Ramis) se realiza por precipitación alcalina, usando como coagulante el sulfato de aluminio y como precipitante el NaOH, e hidróxido de calcio $Ca(OH)_2$
- Los parámetros óptimos de pH, velocidad de mezclado, tiempo de activación y modelo matemático del proceso permitirán analizar la tecnología propuesta para la recuperación de manganeso (Mn).

CAPITULO III

METODOLOGIA DE INVESTIGACION, AMBITO DEL ESTUDIO, METODOLOGIA EXPERIMENTAL, DESARROLLO EXPERIMENTAL DESARROLLO DEL MODELO MATEMATICO POR EXPERIMENTACION Y ESTADISTICA

3. 1. METODOLOGIA DE LA INVESTIGACION

3.1.1. GENERALIDADES

La meta del trabajo experimental es la recuperación de manganeso presente en las aguas residuales provenientes de la mina Geza Minerales Asís, mediante agentes químicos.

El tratamiento será por el proceso de coagulación y floculación, determinando la cinética y modelo matemático para este proceso.

Los factores que influyen en el proceso de coagulación son:

a) pH

El pH es un factor crítico en el proceso de coagulación. Siempre hay un intervalo de pH en el que un coagulante específico trabaja mejor, que coincide con el mínimo de solubilidad de los iones metálicos del coagulante utilizado.

b) Agitación rápida de la mezcla (velocidad de agitación)

Para que la coagulación sea óptima, es necesario que la neutralización de los coloides sea total antes de que comience a formarse el floculo o precipitado.

c) Tipo y cantidad de coagulante.

Los coagulantes principalmente utilizados, son las sales de aluminio.

En este apartado se presenta el método experimental para la realización de los experimentos correspondientes al tratamiento de recuperación del manganeso con agentes químicos por el proceso de coagulación. (Restrepo Osorno 2009).

d) Tiempo de mezcla

El tiempo es importante al aumentar la probabilidad de que las partículas se unan para que las partículas descendan, por efecto de la gravedad, y así se acumulen en el fondo

3.2. AMBITO DEL ESTUDIO

El presente trabajo de investigación se realizó y ejecutó en los laboratorios de la mina Geza Minerales Asís

Ubicación:

Distrito : Ananea
Provincia : San Antonio de Putina
Departamento : Puno
Dirección : Av. San Jorge N° 347 C.P. La Rinconada

• Ubicación geográfica:

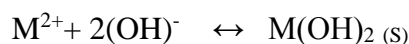
Latitud : 15°49'20.48" del Meridiano de Greenwich.
Longitud : 70°01'08.76" de la línea ecuatorial.
Altitud : 3825 m.s.n.m.

3.3. METODO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen las técnicas, instalaciones y procedimientos experimentales empleados durante la realización de esta tesis, desde la caracterización del coagulante hasta los ensayos de precipitación de los metales presentes en las muestras líquidas.

El término precipitación se utiliza para describir la formación de sustancias insolubles causada por la transformación química de un ion en otro con mayor o menor estado de oxidación. Este proceso es ampliamente usado para tratamiento de efluentes inorgánicos,

ya que, al ajustar el pH a condiciones básicas, los iones metálicos disueltos se convierten en compuestos insolubles por la reacción química con un agente precipitante. Típicamente el precipitado metálico de la solución es un hidróxido como se muestra en la reacción:



Dónde:

M^{2+} y OH^{-} , representan los iones metálicos disueltos y el agente precipitante $M(OH)_2$: hidróxido metálico insoluble.

El hidróxido de sodio (NaOH) es el agente precipitante comúnmente usados para aumentar el pH de los efluentes líquidos, dada la gran cantidad de sales insolubles que forman.

El proceso de separación de metales de aguas residuales, se basa en los diferentes grados de solubilidad de los mismos en función del pH de la solución, dado que la mayoría de metales pesados son solubles en medios ácidos, precipitan en medios alcalinos, lo que permite obtener efluentes finales con una concentración reducida de contaminantes; el método es considerado efectivo para la precipitación de metales como manganeso, cobre, cadmio, plata, zinc, cromo, hierro, níquel y aluminio (Rivera, 2001).

Se realizó la precipitación del manganeso utilizando hidróxido de sodio e hidróxido de calcio. El seguimiento de cada una de las reacciones se llevó a cabo mediante el espectrofotómetro.

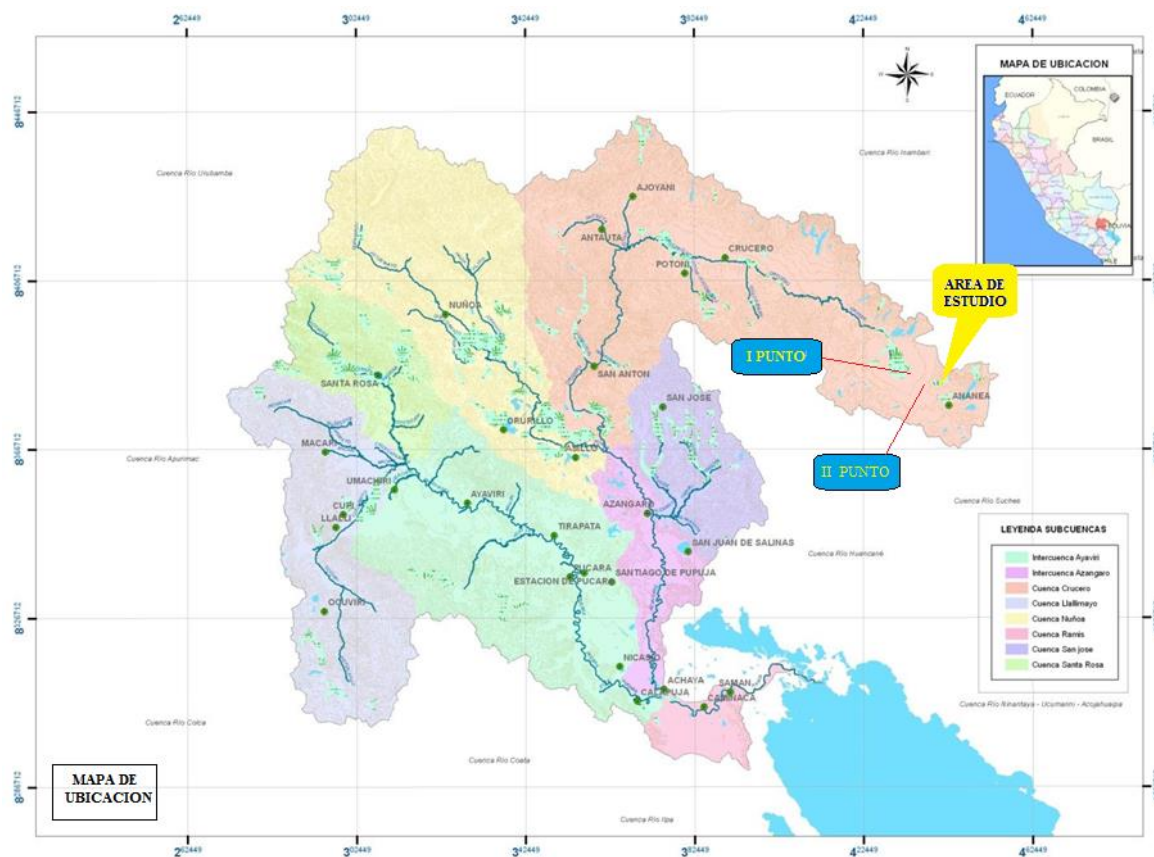
3.3.1. Materia Prima

En el presente trabajo de investigación se utilizó las aguas residuales contaminadas de la Mina Geza Minerales Asís, que desembocan en las aguas del río Inambari (Cuenca del río Ramis) y al final desembocan en el Lago Titicaca, que contienen iones de manganeso.

Los puntos de toma de muestra fueron los siguientes:

1er punto: Río Grande, 500 m aguas arriba de la confluencia con el río Ananea, se tomaron 6 muestras.

2do. Punto: Río Grande, 1000 m aguas arriba de la confluencia con el río Ananea, se tomaron 6 muestras.



Figuras 6 Puntos de muestreo: Rio Inambari

3.3.2. Caracterización inicial de las aguas del rio Inambari

Esta parte de la metodología se basó en caracterizar la muestra compuesta de agua en los laboratorios de la mina Geza Minerales Asís, de acuerdo a la normatividad siguiente:

- Ley General de Aguas D.L. N° 17752 y sus Modificaciones al Reglamento de los Títulos I, II Y III
- Decreto Supremo N° 007-83-S.A., que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de Aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
- Aprueban valores máximos admisibles de las descargas de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario D.S. N°021-2009-Vivienda

Tabla 10 Valores límite de las aguas residuales

Parámetro	Unidad	Uso de Cursos de Agua	
		Clase I	Clase II
Oxígeno Disuelto			
	mg/L	0.1	--
Niveles de Sustancias potencialmente peligrosas			
Mercurio	mg/L	0.01	0.0002
Cadmio	mg/L	0.05	0.004
Cromo VI	mg/L	1.0	0.05
Cobre	mg/L	0.03	---
Plomo	mg/L	0.1	0.03
Manganeso	mg/L	0.1	0.1

Fuente:

D.S. N°021-2009-Vivienda

Clase I: Aguas de abastecimiento doméstico con simple desinfección

Clase II: Aguas de abastecimiento doméstico con tratamiento equivalente a procesos combinados de mezcla y coagulación, sedimentación, filtración y cloración.

a. Análisis químico del agua residual para el Mn.

De acuerdo al análisis espectroscópico efectuado en las aguas residuales vertidas al río Inambari (Cuenca del río Ramis) y que al final desembocan en el Lago Titicaca, se observa que la cantidad de manganeso supera los límites máximos permisibles para la Clase I, es decir aguas de abastecimiento doméstico con simple desinfección y para la Clase II, Aguas de abastecimiento doméstico con tratamiento equivalente a procesos combinados de mezcla y coagulación, sedimentación, filtración y cloración, para un total de 6 muestras, cuyo promedio se observa en la tabla 3.2

Tabla 11 Análisis químico de aguas residuales del río Inambari (Cuenca del río Ramis)

Parámetro	Análisis de las aguas del río Inambari	Ley General de Aguas
	Promedio de 6 muestras de Mn (mg/L)	Mn (mg/L)
Ley de Aguas Clase I	0,983	0,1

Fuente: Elaboración propia

3.3.3. Materiales, equipos y reactivos

A continuación, se detallan los Equipos, Materiales y Reactivos que han sido utilizados en la realización de los experimentos.

3.3.3.1. Materiales

- Agitador magnético
- Equipos de filtración, papel Filtro
- Termómetro digital
- Balanza
- Vasos de precipitado
- Matraz de Erlenmeyer de 500 ml
- Pipetas
- Fiolas
- Probeta

3.3.3.2. Reactivos

- Sulfato de aluminio $Al_2(SO_4)_3$
- Agua destilada
- Hidróxido de sodio NaOH (1.0 N)
- Hidróxido de calcio $Ca(OH)_2$ (1.0 N)

3.3.3.3. Equipos

- Espectrofotómetro de Absorción Atómica.
- pH metro
- Agitador múltiple
- Agitador mecánico
- Equipo de filtración.
- Balanza analítica.

3.4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este apartado se presenta las técnicas, instalaciones y procedimientos experimentales empleados durante la realización de esta tesis, correspondiente al tratamiento de las aguas residuales mediante agentes químicos por el proceso de coagulación-floculación. (Restrepo Osorno, 2009).

Los experimentos de coagulación mediante $Al_2(SO_4)_3$ han sido llevados a cabo mediante las siguientes unidades:

- Sistema o prueba de jarras (Jar – test).
- Sistema de sedimentación o decantación.

A continuación, se describen cada una de las partes de las que consta dicha instalación experimental.

3.4.1. Prueba de jarras

Este método determina las condiciones de operación óptimas generalmente para el tratamiento de aguas, permite ajustar el pH, hacer variaciones en las dosis de las diferentes sustancias químicas que se añaden a las muestras, alternar velocidades de mezclado y recrear a pequeña escala lo que se podría ver en un equipo de tamaño industrial. Una prueba de jarras puede simular los procesos de coagulación o floculación que promueven la recuperación de metales suspendidos.

Es el método más utilizado para la determinación del coagulante óptimo y su dosis, además de otros parámetros como velocidad de agitación, tiempo de mezcla, temperatura y pH. Consiste en una serie de recipientes a los que se adicionan distintas dosis de coagulantes. Una serie de agitadores se introducen simultáneamente en dicha serie de recipientes, produciendo una agitación fuerte, que genera una mezcla íntima, se ha utilizado un vaso de precipitado, con equipo de agitación y control de la velocidad (fig. 3.1), que consiste sencillamente en un agitador de velocidad graduable entre 0–300 rpm, con un motor que garantizó la igualdad en las condiciones de agitación. El agitador actúa sobre un vaso de precipitado transparente, de forma alta, de 500 ml de capacidad, de modo que al vaso se pueda aplicar diferentes tratamientos y compararlos bajo las mismas condiciones de agitación (fig.3.2).

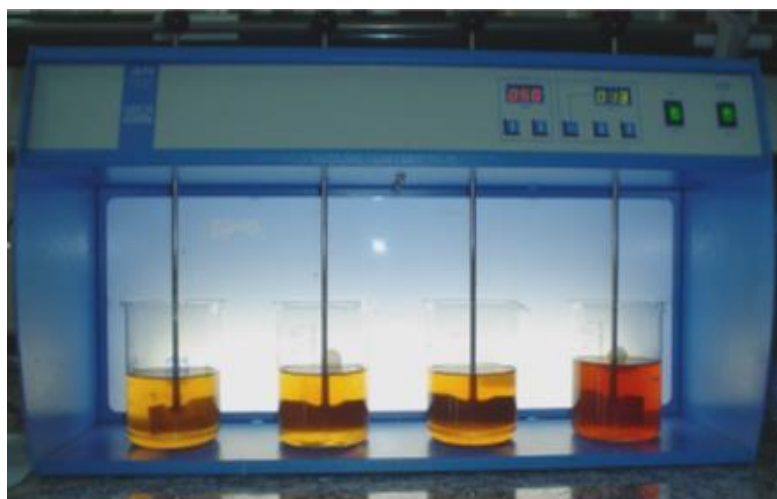
La precipitación alcalina es el método utilizado en esta tesis gracias a las características y las ventajas que presenta sobre otros métodos (capítulo de Marco Teórico). Los compuestos químicos que se utilizan como agentes

coagulantes se utilizó el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y, como precipitantes el hidróxido de sodio $\text{Na}(\text{OH})$ e Hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$. (Tapia N.2002).

El objetivo de este trabajo de investigación es la recuperación de manganeso presente en las aguas residuales proveniente de la mina Geza Minerales Asís, mediante agentes químicos, la eficacia del tratamiento será determinada por absorción atómica.

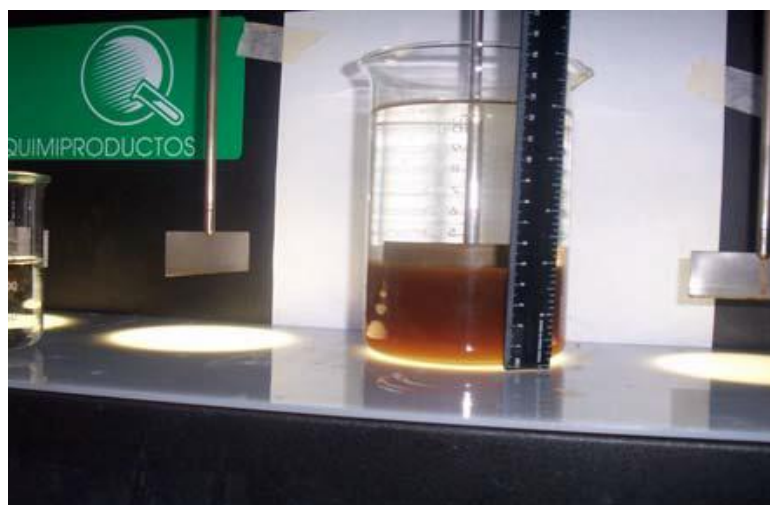
Las suspensiones coloidales suelen estar cargadas negativamente por lo que se usa un coagulante que aporte cargas positivas, como es el sulfato de aluminio.

Se realizaron como promedio 6 muestras, utilizándose para el proceso vasos de precipitados de 500 cm^3 de capacidad cada uno.



Figuras 7. Instalación experimental para el ensayo de coagulación

Fuente: Laboratorio de la Empresa Minera Geza Minerales Asís



Figuras 8. Muestra de sedimentación

Fuente: Laboratorio de la Empresa Minera Geza Minerales Asís

Mediante diferentes ensayos en el equipo se determinaron los parámetros de diseño del proceso de coagulación-floculación.

Se efectuaron las pruebas sobre volúmenes de 200 ml de muestra del agua residual. Se adiciona la dosis calculada de la disolución del coagulante utilizado, $Al_2(SO_4)_3$, y se mezcla mediante agitación fuerte a diferentes rpm como se indica en el proceso y esto para favorecer la mezcla.

- Tipo y dosificación de coagulante (100-300 mg/L)
- pH óptimo para la coagulación (5 – 7,5)
- Tiempo de residencia en reactor coagulación (60 min)
- Velocidad de Agitación para la fase de coagulación (120 – 300 rpm)
- Tipo y dosificación de floculante (2 mg/L)
- Tiempo de residencia en reactor de floculación
- Velocidad de Agitación para la fase de floculación

Las variables que promueven la coagulación-floculación son el gradiente de la velocidad, tiempo y el pH.

El tiempo y el gradiente de velocidad son importantes al aumentar la probabilidad de que las partículas se unan y da más tiempo para que las partículas descendan, por efecto de la gravedad, y así se acumulen en el fondo. Por otra parte, el pH es un factor prominente en acción desestabilizadora de las sustancias coagulantes y floculantes.

La solución floculante más adaptada a la naturaleza de las materias en suspensión con el fin de conseguir aguas decantadas limpias se determinaron por pruebas en laboratorio.

3.4.2. Precipitación química (coagulación-floculación)

La principal aplicación de este proceso es la eliminación de metales pesados mediante la formación de los correspondientes hidróxidos, que son posteriormente separados en un decantador.

Este proceso tiene tres etapas:

1. Ajuste del pH, para provocar un desplazamiento del equilibrio químico que no favorezca la solubilidad. El pH óptimo para la precipitación del manganeso está comprendido entre 8.5 y 12, obteniendo buenos rendimientos de eliminación de estos metales con concentraciones inferiores a 1 mg/L en el efluente tratado.
2. Coagulación, mediante la cual los elementos precipitados se unen formando

coágulos, que favorecen su decantación, para lo cual se utiliza el sulfato de aluminio.

3. Adición de un agente precipitante, siendo los más eficaces el hidróxido de calcio e hidróxido de sodio

La precipitación alcalina es el método utilizado en esta tesis gracias a las características y las ventajas que presenta sobre otros métodos. Los compuestos químicos que se han utilizado como agentes floculantes el hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y el hidróxido de sodio (NaOH).

Para esta prueba se seleccionaron las siguientes sustancias:

- a) Polielectrolito (sulfato de aluminio) como coagulante
- b) Floculante hidróxido de sodio NaOH
- c) Floculante hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$

3.4.3. Determinación de dosis óptima de coagulante

1. Se prepararon seis muestras de 1 L de agua residual y todas se ajustaron al pH óptimo que se obtuvo en la prueba anterior.
2. Para esta prueba se empleó del 25% a 200% de la dosis de coagulante utilizada para la determinación de pH óptimo.
3. Se mezcló rápidamente durante dos minutos a rpm máxima, después se mezcló lentamente durante 15 minutos a 10-20 rpm. Se registró el tiempo en el que se formaron los flóculos.
4. Se dejó sedimentar por 20 minutos y luego se tomó una muestra del sobrenadante de cada vaso de precipitados, para analizar la concentración de manganeso remanente.

Se realizó el mismo procedimiento para los floculantes NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$

3.4.4. Objetivo del proceso de precipitación y determinación del pH óptimo

El objetivo de esta investigación es eliminar el manganeso de las aguas residuales del río Inambari, por este motivo, la eficacia del tratamiento fue determinada al haber realizado diferentes series de experimentos para determinar las condiciones óptimas de precipitación, utilizando la prueba de jarras

Las suspensiones iónicas de los metales suelen estar cargadas negativamente por lo que se usa como coagulante el sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) que aportó cargas positivas. Se realizaron los experimentos de precipitación en las condiciones óptimas que se indican en la tabla siguiente:

Tabla 12. Condiciones de operación en los experimentos de coagulación-floculación

COAGULACION	FLOCULANTE
100 mg/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (10 %)	2 mg/L de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2 mg/L de NaOH
Velocidad de agitación: 20-120 pm	Velocidad de agitación: 100 rpm
Tiempo: 3 min	Tiempo: 15 min

Fuente: Elaboración propia

El procedimiento que se siguió fue el siguiente:

1. Se prepararon seis muestras de 100 ml de muestra en un vaso de precipitados con agitación
2. Se adicionó a la muestra el polielectrolito o coagulante (sulfato de aluminio) de mililitro en mililitro hasta que se observó una buena formación de coágulos (se añadió diferentes dosis del mismo de forma que las concentraciones sean 20, 30, 40, 60, 80 y 100 ppm).(mg/L)
3. Se registró esa concentración de la sustancia utilizada y se midió el pH.
4. En cada uno de los vasos de precipitados del equipo de prueba de jarras, se colocó 1 L de muestra. Se adicionó hidróxido de sodio 1 M para ajustar el pH de cada muestra a un pH distinto (3.5, 5, 7.2, 8.3, 9, 11).
5. Se adicionó a cada muestra la concentración usada en el punto 4 de este procedimiento.
6. Se mezcló rápidamente durante un minuto a 100 rpm, después, durante 15 minutos, se mezcló lentamente a 25-35 rpm. Se registró el tiempo en el que se formaron los flóculos.
7. Se dejó sedimentar por 20 minutos y se registró el pH al cual había una mejor formación de coágulos y se tomaron muestras para analizar sus concentraciones y absorbancia a 279.5 nm para el manganeso.
8. Se hicieron las pruebas necesarias con el precipitante hidróxido de sodio e hidróxido de calcio, una vez que se formaron los precipitados, se decantó y

filtró el contenido de los contenedores.

9. Con los valores de absorbancia medidos se construye una gráfica donde se represente el porcentaje de reducción de absorbancia frente a la concentración de coagulante empleado. Se determina la dosificación óptima de coagulante, la cual constituirá la dosis a utilizar en las experiencias de floculación.

Tabla 13. Tratamiento de adición de coagulante

Nº de Pruebas	Al ₂ (SO ₄) ₃ (mg/L)	pH
1	20	3,5
2	30	5
3	40	7,2
4	60	8,3
5	80	9
6	100	11

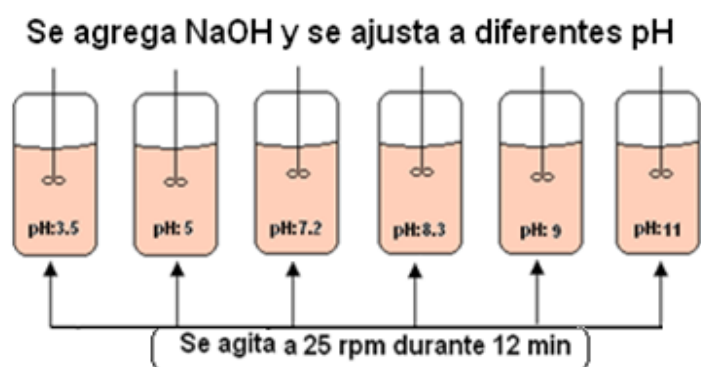
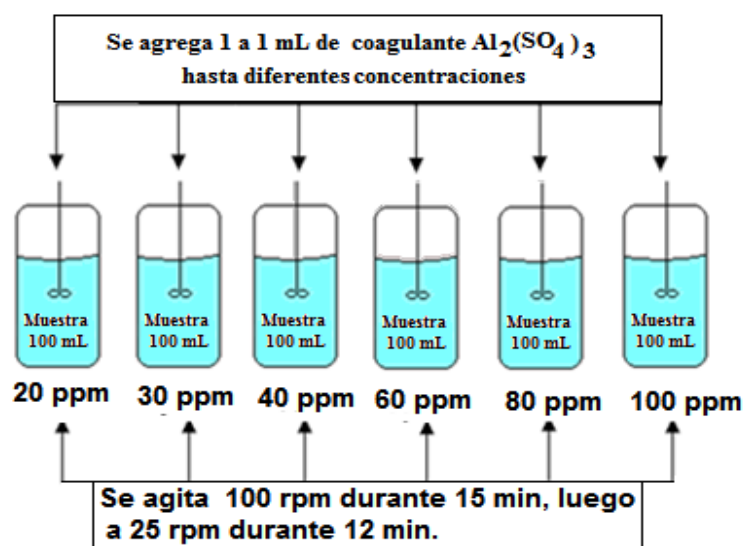
Fuente: Elaboración propia

Luego se agitó de forma enérgica a 100 rpm durante 15 minutos y a continuación de una forma más lenta a 25 rpm durante 12 minutos. Transcurrido este tiempo se levantó el agitador, teniendo cuidado de no romper los coágulos, y se deja decantar 20 minutos, luego se tomó una muestra de cada vaso para medir su absorbancia a 279.5 nm para el manganeso en el espectrofotómetro.

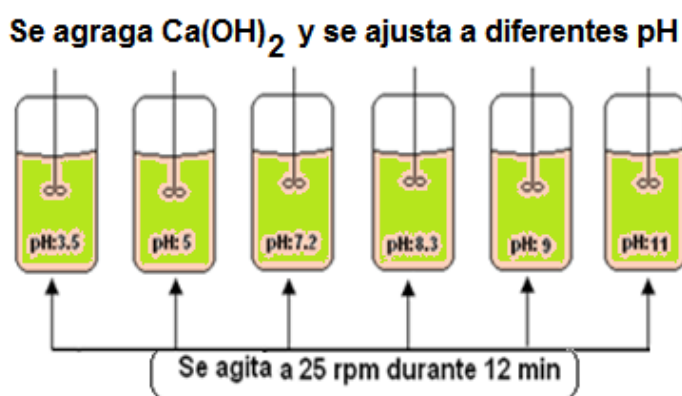
Luego se procedió a un ajuste en torno a diferentes pH (3.5, 5, 7.2, 8.3, 9, 11) para la floculación con Ca(OH)₂ a una concentración de 2 mg/L, a una agitación suave (25 rpm) por 12 minutos con objeto de formar los flóculos que luego sedimentan.

Se hicieron las pruebas necesarias con el precipitante hidróxido de sodio, una vez que se formaron los precipitados, se decantó y filtró el contenido de los contenedores.

DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE COAGULACION-FLOCULACION

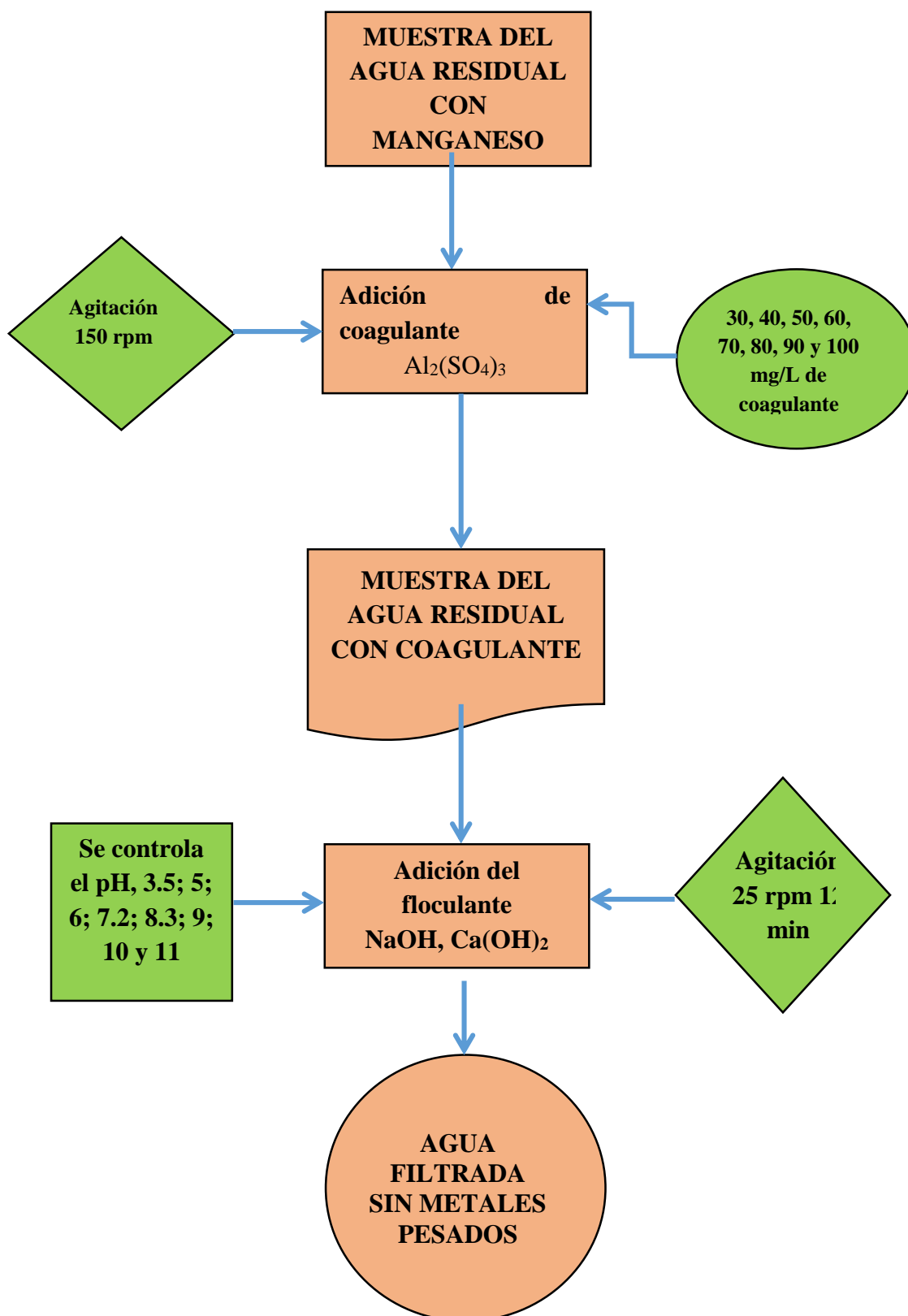


Figuras 9. Diagrama de flujo de las pruebas con NaOH



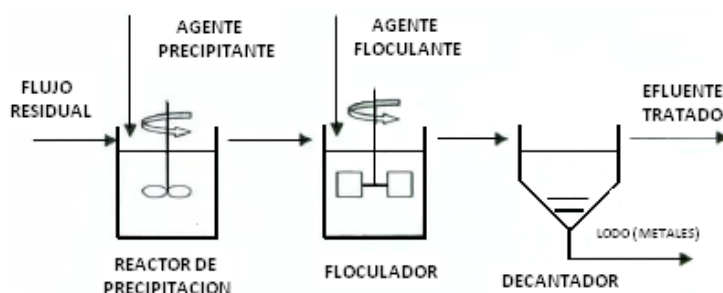
Figuras 10. diagramas de flujo de prueba con $Ca(OH)_2$

DIAGRAMA DE FLUJO DE LA PRUEBA DE JARRAS



Figuras 11. Diagrama de flujo metodología

DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE PRECIPITACION



Figuras 12. Diagrama de Flujo del Proceso de Precipitación

3.4.5. Patrones para la curva de calibración

Para realizar el método de la curva de calibración se procede a realizar una serie de soluciones de concentración conocida de analito, los cuales se introducen en el instrumento y se registra la señal instrumental. Normalmente esta señal se corrige por medio de la señal de un blanco analítico en el que se establece el cero de absorbancia, este blanco contiene todos los componentes de la matriz del análisis a excepción del analito que se desea medir.

El blanco es preparado en el instante en que se preparan las demás muestras a determinarse y debe imitar las condiciones de análisis a las que se cometen éstas últimas. Se tomó 20 ml de solución del agua residual en un matraz volumétrico de 50 ml y se añadió los mililitros necesarios de la solución patrón del agua residual para preparar cada uno de los patrones de acuerdo a la tabla 3.5, luego se completó el volumen con agua destilada.

Los cálculos para determinar la concentración de las diversas muestras se efectuaron utilizando la siguiente ecuación de Lambert-Beer

$$A = \epsilon bC$$

Dónde:

A = Absorbancia

ϵ = Absortividad

C = Concentración

3.4.6. Estándares de manganeso

La concentración de manganeso se efectuó tanto en la muestra cruda y en la muestra tratada por el método de absorción atómica, utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica.

Se prepararon 6 estándares de manganeso, de 6, 5, 4, 3, 2 y 1 ppm. En la siguiente tabla 14 se muestran las cantidades utilizadas de sal para poder realizar estos estándares.

Tabla 14. Volúmenes de solución patrón necesario para preparar los patrones para la curva de calibración

Patrón agua residual	Concentración Mn [ppm]	Volumen de solución patrón [ml]	Volumen Total (mL)
1	20	2,5	100
2	40	5,0	100
3	60	10,0	100
4	80	15,0	100
5	100	20,0	100
6	120	25,0	100

Fuente: Elaboración propia

Siguiendo la metodología descrita se prepararon los patrones y se realizaron 10 lecturas de absorbancia de cada uno para tratamiento estadístico posterior, con las lecturas obtenidas se calculó la media de la absorbancia para cada uno de los patrones y se tabularon con los datos de las concentraciones, después se graficaron para obtener así la curva de calibración. Se comprobó que el sistema obedece a la ley de Beer, se realizó el ajuste de la recta pasando por cero y se obtuvo la ecuación y el coeficiente de correlación.

3.4.7. Curva de neutralización con $\text{Ca}(\text{OH})_2$

La curva de neutralización se realiza para poder conocer el volumen que se tiene que adicionar a la solución con los metales disueltos para poder obtener el pH deseado.

La curva de neutralización para el metal manganeso se muestra en la figura 14. La concentración de manganeso utilizada para realizar este experimento fue de 94 ppm. La manera en la que se realizó esta determinación fue con una alícuota de 200 ml. El agente neutralizante (en este caso el hidróxido de calcio) se encontraba a una concentración de 1% m/v. Cabe mencionar que la concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se tuvo que manejar como una suspensión, y en todo momento se encontraba en agitación.

3.4.7.1. Metodología

1. Montar el soporte universal con la bureta a la altura que se pueda utilizar
2. Llenar la bureta con el titulante
3. Poner un volumen conocido de solución a titular en el vaso de precipitado o en el matraz Erlenmeyer.
4. Poner el agitador magnético.
5. Colocar el vaso de precipitado sobre la estufa y agitar
6. Colocar el medidor de pH dentro del vaso de precipitados. Tomar en cuenta que no esté junto a las paredes del vaso o que el agitador magnético no pase muy cerca de la membrana.
7. Ir adicionando mililitro por mililitro de solución titulante.
8. Anotar los valores de pH cada vez que se adiciona el titulante
9. Trazar la curva de neutralización

3.5. DESARROLLO DEL MODELO MATEMATICO POR EXPERIMENTACION Y ESTADISTICA

3.5.1. Diseño factorial 2^k

El diseño factorial de experimentos es una técnica estadística que permite planificar eficientemente la experimentación de modo que con un número mínimo de ensayos se logre determinar la significancia de cada una de las variables independientes evaluadas, el efecto de sus interacciones y se obtiene un modelo matemático empírico, que constituye la base para un proceso posterior de optimización. Para el desarrollo matemático experimental se ha utilizado el programa Statgraphics Centurión XVI.

Por lo tanto: El número total de experimentos a llevarse a cabo viene definido por la relación:

$$N = 2^k$$

Donde:

N: Número de Experimentos.

K: Número de Variables.

Por lo que este diseño estadístico será utilizado en las dos etapas de la investigación por adecuarse a los ensayos a realizar.

3.5.2. Influencia de las variables velocidad de agitación, tiempo de residencia en el reactor y pH.

El modelo factorial asume cierta linealidad y debe predecir adecuadamente todos los puntos de diseño, incluyendo el central. Por lo que elegimos 3 variables que según muestras pruebas exploratorias intervienen y mejoran la recuperación de iones manganeso por precipitación alcalina. Estas variables son: velocidad de agitación, tiempo de residencia en el reactor y pH.

Puesto que se desea determinar el efecto de las tres variables sobre el rendimiento de la recuperación de manganeso, para ello experimentalmente se realizaron pruebas preliminares para determinar los niveles de cada variable, las que se indican en la siguiente tabla.

Tabla 15. Variables naturales-datos del diseño experimental

SIMBOLO	NOMBRE DE LOS FACTORES	UNIDAD	X mín. (-)	X máx. (+)
X ₁	• velocidad de agitación	• Rpm	10	150
X ₂	• tiempo de mezcla	• Minutos	10	30
X ₃	• pH.	• Escalar	3	12

Fuente: Elaboración propia

▪ Rendimiento de recuperación de metales

La variable respuesta del diseño factorial se cuantifica en el porcentaje de rendimiento de manganeso recuperado (ver resultados en la tabla N° 10), el cual se determinó de la siguiente manera:

$$\% \text{ RENDIMIENTO} = \frac{w_2}{w_1} \times 100$$

Dónde:

%R = Rendimiento de manganeso

W₁ = Peso inicial de Mn

W₂ = Peso de Mn recuperado

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION

4.1. RESULTADOS

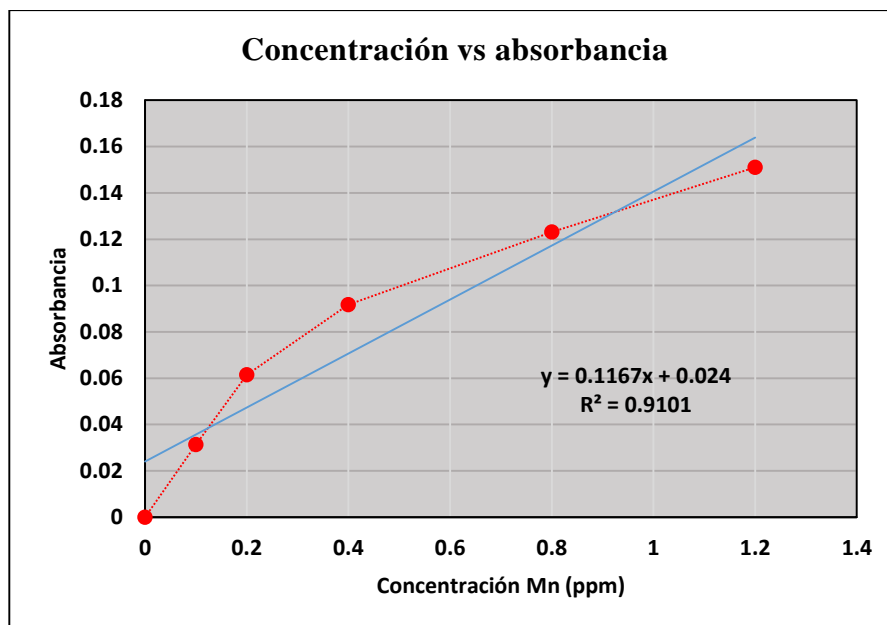
4.1.1. Curva de calibración

La curva de calibración se realizó con el equipo de espectroscopia. En la tabla 15 se muestra la concentración y la absorbancia de las muestras estándares de manganeso. En la figura 13 se muestra la gráfica de estos puntos, así como la regresión lineal y la recta que se forma.

Tabla 16. Datos de la curva de calibración para el Mn

	Concentración Mn (ppm)	Absorbancia Mn
Blanco	0	0
Estándar 1	0,1	0,0313
Estándar 2	0,2	0,0615
Estándar 3	0,4	0,0918
Estándar 4	0,8	0,1231
Estándar 5	1,2	0,151

Fuente: elaboración propia



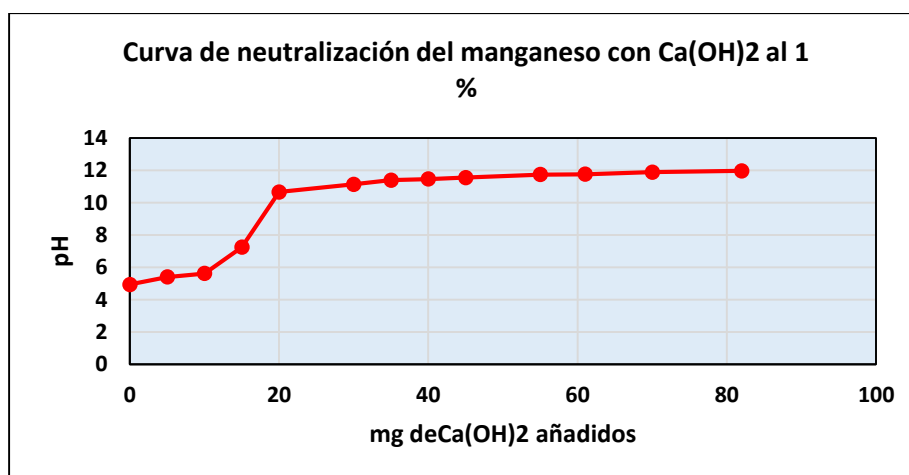
Figuras 13. Curva de calibración, línea de tendencia del manganeso

La curva de color rojo corresponde a la curva de calibración y se ha efectuado la línea de tendencia con el objeto de visualizar la ecuación lineal y el valor del coeficiente de regresión lineal que corresponde a 91.01 %, lo que indica que el proceso de recuperación de manganeso es bueno y está dentro de los márgenes.

Tabla 17. Curva de calibración para el manganeso con Ca(OH)₂

Curva de neutralización con Ca(OH) ₂		
ml añadidos de Ca(OH) ₂	mg añadidos de Ca(OH) ₂	pH
0	0	4.94
0.5	5	5.4
1	10	5.62
1.5	15	7.24
2	20	10.66
3	30	11.14
3.5	35	11.4
4	40	11.47
4.5	45	11.55
5.5	55	11.74
6.1	61	11.76
7	70	11.89
8.2	82	11.97

Fuente: elaboración propia 2015



Figuras 14. Curva de neutralización del manganeso con Ca(OH)₂

4.1.2. Eficiencia de recuperación de metales

La eficiencia de recuperación del manganeso se calculó con la siguiente ecuación: Los cálculos se observan en el anexo N°4.

$$\% = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad \text{Ec. 3.1}$$

Dónde:

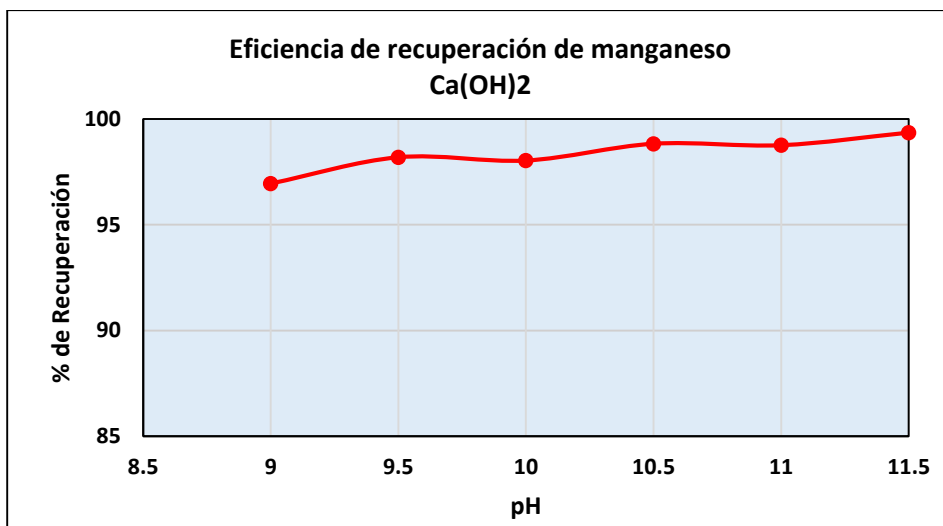
C_i= Concentración inicial del metal en el agua

C_f= Concentración final del metal en el agua después de la precipitación alcalina

Tabla 18. Valores de eficiencia de recuperación de manganeso con Ca(OH)₂

N° de muestras	pH	Eficiencia de recuperación de manganeso (%)
1	9	97,58
2	9.5	97,70
3	10	97,76
4	10.5	97,81
5	11	98,10
6	11.5	97,89

Fuente: Elaboración propia 2015



Figuras 15. Eficiencia de recuperación de manganeso con Ca(OH)₂

En la figura 15 se observa la eficiencia de recuperación del manganeso con Ca(OH)₂, a medida que el pH aumenta desde 9 hasta 11.5, el porcentaje de recuperación se incrementa hasta llegar a un 98.10 %

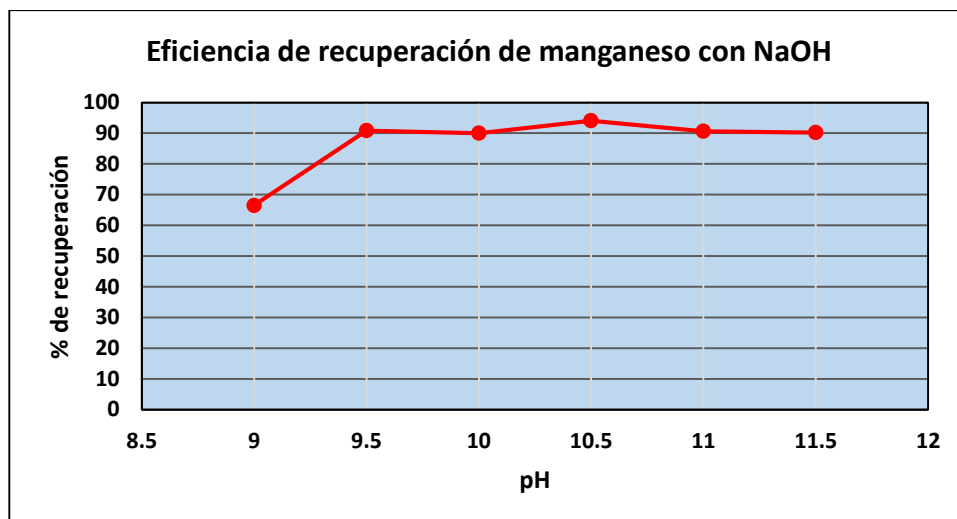
4.1.3. NaOH

La eficiencia de recuperación de los metales con el hidróxido de sodio es muy buena. Los niveles no bajan del 88% de eficiencia, llegando hasta el 100%.

Tabla 19. Valores de la eficiencia de recuperación de manganeso con NaOH

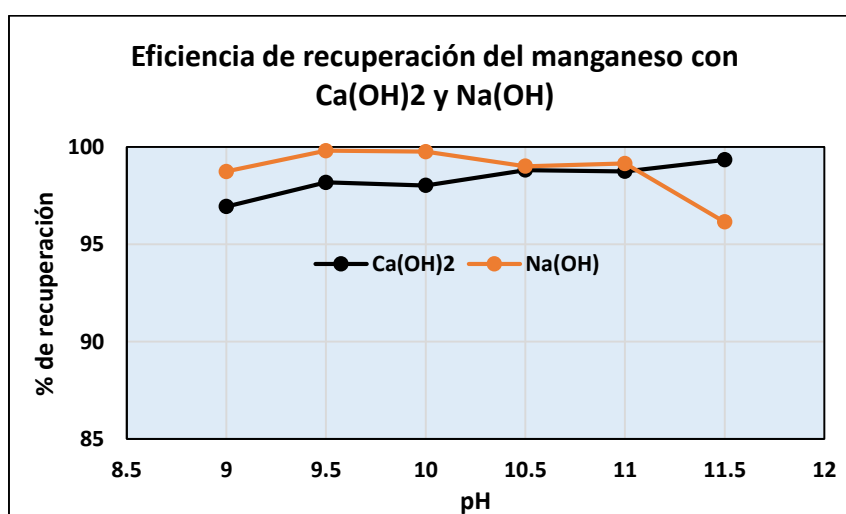
N° de muestras	pH	Eficiencia de recuperación de manganeso (%)
1	9	66,53
2	9,5	90,84
3	10	90,03
4	10,5	94,09
5	11	90,64
6	11,5	90,23

Fuente: Elaboración propia 2015



Figuras 16. Eficiencia de recuperación de manganeso con NaOH

En la figura 16 se observa la eficiencia de recuperación del manganeso con NaOH, a medida que el pH aumenta desde 9, llega a estabilizarse a un pH 10, siendo el porcentaje de recuperación de 94.09 %, luego desciende y a un pH 11, el porcentaje de recuperación se estabiliza.



Figuras 17. Cantidad de manganeso resultado de la precipitación alcalina con Ca(OH)₂ e NaOH

En general se puede decir que la eficiencia de recuperación con ambos hidróxidos es muy buena y sólo a pH bajos es cuando puede haber una eficiencia no óptima.

La recuperación con Na(OH) tiende a descender a partir de un pH igual a 11, lo contrario ocurre con el Ca(OH)₂ a ese mismo pH.

4.1.4. Caracterización de las aguas residuales del río Inambari

Se realizó el análisis químico de las aguas residuales del río Inambari (Cuenca del río Ramis), las mismas que contienen iones de manganeso 0.983 mg/L.

Esta cantidad de metal que supera los límites máximos permitidos en la normatividad Peruana contaminan seriamente las aguas del río Inambari (Cuenca del río Ramis), produciendo a su paso contaminación en el río Azángaro, contaminando a su vez a los distritos de Ayaviri, Azángaro y que finalmente desembocan en el Lago Titicaca.

De acuerdo al análisis químico efectuado en las aguas residuales vertidas se observa que la cantidad de manganeso que supera los límites máximos permisibles para la Clase I y II.

Tabla 20 Análisis químico de aguas del río Inambari (Cuenca del río Ramis)

Parámetro	Análisis de las aguas del río Inambari	Ley General de Aguas
	Promedio de 6 muestras de Mn (mg/L)	Mn (mg/L)
Ley de Aguas Clase I	0,983	0,1

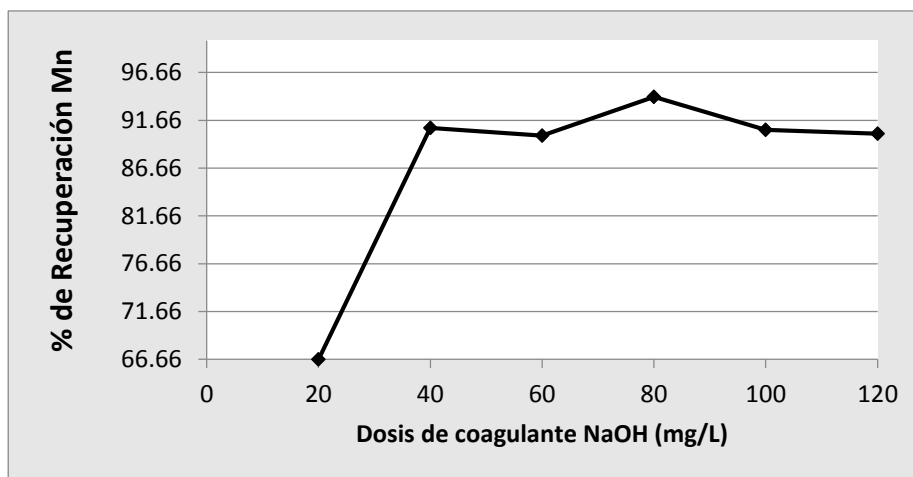
Fuente: Análisis químico elaborado por el tesista

4.1.5. Recuperación de metal pesado de manganeso (Mn) utilizando solución alcalina por el método de precipitación alcalina.

En este apartado se ha estudiado el proceso de precipitación alcalina para la recuperación de metales pesados presentes en las aguas residuales del río Inambari (Cuenca del río Ramis), utilizando como floculante el sulfato de aluminio.

El objetivo final es la evaluación de las mejores condiciones para llevar a cabo el proceso de precipitación utilizando para ello $Al_2(SO_4)_3$, se han realizado diversos experimentos de precipitación sobre aguas residuales del río Inambari (Cuenca del río Ramis) con distintas concentraciones, que se consiguieron haciendo diferentes diluciones. Todas estas diluciones del agua, se realizaron para evaluar las características que se generan en esta empresa minera según el ritmo de trabajo.

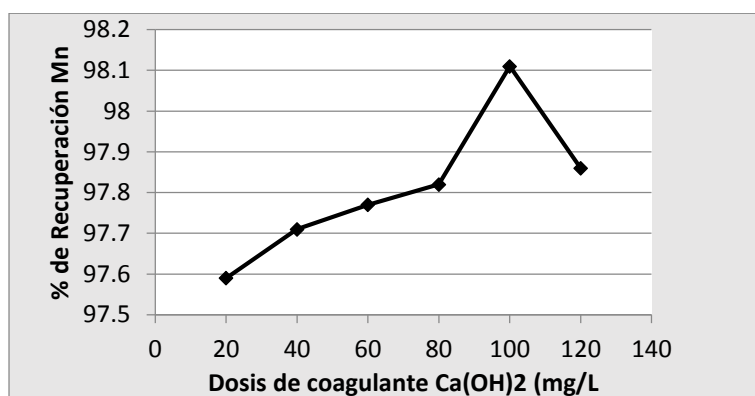
La concentración remanente de Mn en las aguas del río Inambari (Cuenca del río Ramis) luego del proceso de floculación y coagulación es de 0,058 g/L con un 94,09 % de recuperación, utilizando NaOH como floculante, a partir de la dosis de 80 mg/L, tiende a bajar el % de recuperación. Ver anexo 4. Tabla 33.



Figuras 18. Eficiencia de recuperación de Mn con NaOH

Fuente: Elaboración propia 2015

La concentración remanente de Mn en las aguas del río Inambari (Cuenca del río Ramis) luego del proceso de floculación y coagulación es de 0,0186 g/L con un 98,10 % de recuperación, utilizando Ca(OH)₂ como floculante, a partir de la dosis de 100 mg/L, tiende a bajar el % de recuperación. Ver anexo 4. Tabla 34.



Figuras 19. Eficiencia de recuperación de Mn con Ca(OH)₂

Fuente: Elaboración propia 2015

Tabla 21. Resultados finales del proceso de recuperación del manganeso

NaOH como coagulante			Ca(OH) ₂ como coagulante		
Dosis de NaOH	Cantidad recuperada	Porcentaje de recuperación	Dosis de Ca(OH) ₂	Cantidad recuperada	Porcentaje de recuperación
80 mg/L	0.058 g/L	94.09 %	100 mg/L	0.0186 g/L	98.10 %

Diferentes trabajos han obtenido diversos resultados a través de otros procesos, los cuales se detallan a continuación:

Según Romero (2014) La primera etapa fue a una lixiviación a pH=4, la segunda etapa la lixiviación del residuo anterior a un pH=2 y la tercera etapa la flotación del residuo de lixiviación de la etapa anterior, bajo estas condiciones es posible lixiviar el 95% de manganeso con una pérdida de peso total de 30% y un consumo de H₂SO₄ de 486 kg/t.

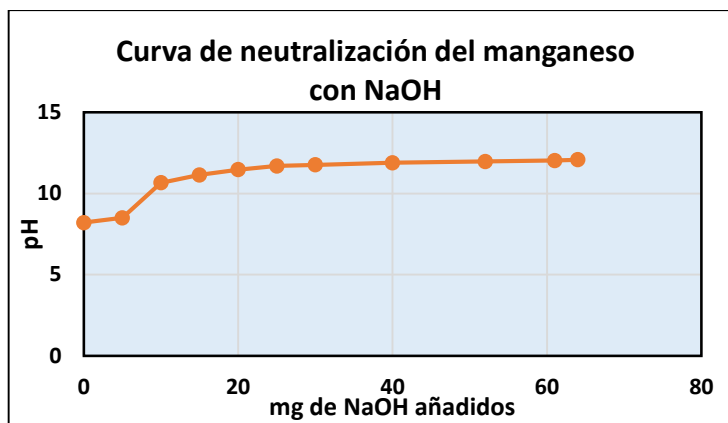
Según Mayta (2011) La distribución del manganeso en el concentrado de zinc no es conocida, pero el manganeso está más asociado con el hierro después de la tostación.

Según Brito, Gutiérrez, Pérez y Eduardo (2008) por el proceso de lixiviación se ha Obteniendo resultados que demuestran que se extrajo selectivamente el 98% del manganeso en estado de oxidación 2+

4.1.6. Evaluación de los parámetros del proceso de neutralización para metales presentes de Mn, con NaOH e Ca(OH)₂.

➤ Curvas de neutralización con NaOH e Ca(OH)₂

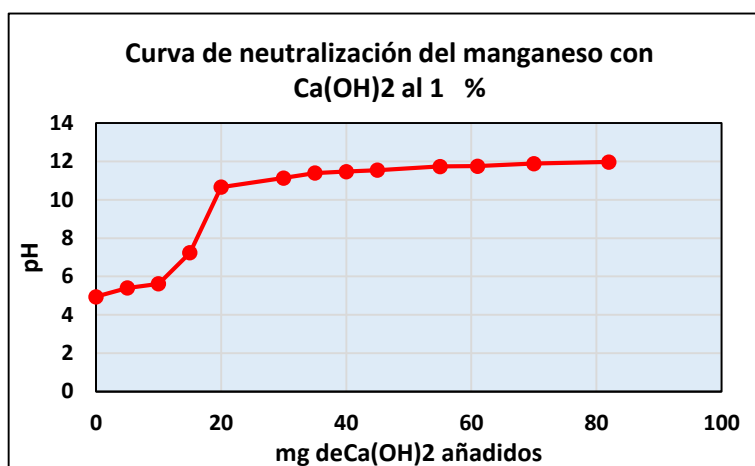
La curva de neutralización para el metal manganeso en las aguas residuales del río Inambari (Cuenca del río Ramis) por precipitación alcalina, usando los agentes precipitantes NaOH y Ca(OH)₂, se muestran en la figura 23 y 24 La concentración utilizada para realizar este experimento fue de 100 ppm. La manera en la que se realizó esta determinación fue con una alícuota de 200 ml. El agente neutralizante (en este caso el NaOH y Ca(OH)₂ se encontraban a una concentración de 1% m/v. Las concentraciones de NaOH y Ca(OH)₂, en todo momento se encontraban en agitación.



Figuras 20. Curva de neutralización del manganeso con NaOH

Fuente: Elaboración propia 2015

En la figura 20. se observa que la curva de neutralización con NaOH tiene una tendencia normal, a pesar de que es difícil obtener el valor del pH exacto como los valores entre pH 8 y 9. Esta curva de neutralización ayudara a saber la cantidad necesaria para agregar a las alícuotas y obtener el pH establecido. Ver anexo 4, tabla 32.



Figuras 21. Curva de neutralización del manganeso con Ca(OH)2

Fuente: Elaboración propia 2015

En la figura 21. se observa que la curva tiene una tendencia normal, a pesar de que es difícil obtener el valor de pH exacto como los valores entre pH 10.0 y 11,8. Esta curva de neutralización ayudará a saber la cantidad necesaria para agregar a las alícuotas y obtener el pH establecido. Ver anexo 4, tabla 31.

4.1.7. Parámetros óptimos de pH, velocidad de mezclado, tiempo de activación del proceso de recuperación de manganeso (Mn)

➤ Influencia del pH inicial de la disolución

La influencia que el pH ejerce en el proceso de precipitación alcalina del agua residual del río Inambari (Cuenca del río Ramis), se efectuó el modelo matemático por experimentación y estadística, según se observa en la tabla 3.24,

Las tablas 35 36 y 37. del anexo 4, muestran que el pH óptimo es de 9, con un tiempo de floculación de 8,5 segundos, con una concentración de 100 ppm, utilizando como coagulante el NaOH y el pH óptimo es de 8,3, con un tiempo de floculación de 7 segundos, con una concentración de 100 ppm, utilizando como coagulante el $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La dosis de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ es de 20 a 120 mg/L, se realizaron experimentos variando la velocidad de agitación 20 a 100 rpm y el tiempo de floculación 10 a 30 min., con objeto de establecer sus influencias en los procesos ensayados.

El proceso de precipitación alcalina depende de una serie de características físico-químicas del agua y muy especialmente del pH. El pH junto con la dosis de coagulante, son los factores que influyen en el proceso de coagulación. Su influencia es determinante ya que afecta a todos los equilibrios de hidrólisis que se producen, como consecuencia de la adición de catión metálico. Otra de las causas por las que el pH es tan determinante en el proceso, es que la adición del catión metálico provoca una reducción automática del pH, tanto mayor cuanto más alta sea la dosis del coagulante, y en mayor grado cuanto menor sea la alcalinidad del agua.

➤ Influencia de la velocidad de agitación

Una adecuada agitación es necesaria tanto en el momento de dosificación del agente coagulante como en el proceso de formación y engorde del floculo. En el tratamiento de las aguas residuales se estudiaron la influencia de la velocidad de agitación, se varió la velocidad de agitación en el rango 20-150 rpm. Los resultados fueron que se eliminó el 98,14 % de Mn con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y 94,12 % con NaOH. (Ver anexo 4, tablas 33 y 34)

El tiempo de formación de floculos son de 5,3 segundos con NaOH y con formación de floculación en un tiempo de 8,3 segundos con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Las dosis óptimas de las muestras son de 100 mg/L de NaOH y de 80 mg/L de Ca(OH)₂, ver anexo 4, tablas 38, 39 y 40.

Tabla 22. Cálculo % de rendimiento para el diseño factorial

N° DE PRUEBA	W ₁ (g)	W ₂ (g)	RENDIMIENTO %
1	1,464	0,341	23,29
2	1,464	0,394	26,91
3	1,464	0,329	22,47
4	1,464	0,090	6,14
5	1,464	0,098	6,69
6	1,464	0,058	3,96
7	1,464	0,062	4,23
8	1,464	0,032	2,18

Fuente: Elaboración propia

Conforme a lo establecido, el diseño factorial es de 08 corridas experimentales previamente combinadas, lo que nos da una visión de los efectos de las variables que permitirá visualizar los efectos y resultados finales.

4.1.8. Diseño factorial experimental

Según Luis F. Miranda 1998, una metodología a seguir en el desarrollo de un modelo matemático empleando el diseño de experimentos del tipo factorial, es el siguiente:

➤ **Formulación y propósito**

Para un diseño factorial 2³ para tres factores o variables originales (pH, velocidad y tiempo) y cada factor con dos niveles k = 2 se tiene el siguiente modelo matemático:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_1X_2 + b_5X_1X_3 + b_6X_2X_3 + b_7X_1X_2X_3$$

Dónde:

- Y = Variable respuesta Rendimiento
- X₁, X₂, X₃ = Variables codificadas de entrada de pH, velocidad y tiempo.
- X₁X₂, X₁X₃, X₂X₃, X₁X₂X₃ = Interacciones entre las tres variables principales

Después de haberse halló los valores de X₁, X₂ y X₃ en función a las variables de entrada del proceso y luego los valores b₀, b₁, b₂, b₃ ... B₇ (estimadores de los coeficientes de regresión) en función a la variable respuesta Rendimiento de extracción [Y].

➤ **Identificación de las variables de trabajo**

En el presente trabajo de investigación se ha efectuado la optimización eficaz del proceso, encontrando los rangos de trabajo más óptimos de dicho proceso, se trabajó en función a los factores y niveles establecidos anteriormente de la siguiente tabla:

Tabla 23. Identificación de variables y niveles de operación

FACTOR	UNIDAD	NIVEL (-) INFERIOR	NIVEL (+) SUPERIOR	PUNTOS CENTRALES
pH (X ₁)	Escalar	3	12	7,5
Velocidad (X ₂)	rpm	10	150	80
Tiempo (X ₃)	minutos	10	30	20

Fuente: Elaboración propia

➤ **Matriz de diseño**

Determinamos con lo anterior el número de pruebas experimentales a realizar (combinando los valores máximo y mínimo de tres factores establecidos). Para un diseño 2³ se tiene 8 pruebas experimentales.

Tabla 24. Matriz de diseño factorial 23 =8

N° DE PRUEBA	DISEÑO	COMBINACION DE NIVELES			VARIABLE RESPUESTA (RENDIMIENTO %) "Y"
		X ₁	X ₂	X ₃	
1	[1]	3	10	10	23.29
2	a	12	10	10	26.91
3	b	3	150	10	22.47
4	ab	12	150	10	6.14
5	c	3	10	30	6.69
6	ac	12	10	30	3.96
7	bc	3	150	30	4.23
8	abc	12	150	30	2.18

Fuente: Elaboración propia

Diseño que cumple la condición de ortogonalidad en tanto la sumatoria de sus vectores X₁, X₂, X₃ de su producto es cero. (Montgomery 1996).

Efectuando la matriz de diseño incluyendo los tres puntos centrales, este diseño se expresa en la siguiente tabla.

Tabla 25. Corridas experimentales para el diseño factorial

N° DE PRUEBAS	pH		Velocidad (rpm)		Tiempo (minutos)		RENDIMIENTO (%)
1	-	3	-	10	-	10	23.29
2	+	10	-	10	-	10	26.91
3	-	3	+	150	-	10	22.47
4	+	10	+	150	-	10	6.14
5	-	3	-	10	+	30	6.69
6	+	10	-	10	+	30	3.96
7	-	3	+	150	+	30	4.23
8	+	10	+	150	+	30	2.18

Donde se tiene 8 pruebas experimentales

Efectos estimados para Y

Tabla 26. efectos estimados para Y

Efecto	Estimado	Error Estd.	V.I.F.
promedio	11.9838	2.12944	
A:pH	-4.3725	4.25888	1.0
B:Velocidad	-6.4575	4.25888	1.0
C:Tiempo	-15.4375	4.25888	1.0

Fuente: elaboración propia

Errores estándar basados en el error total con 4 g.l.

Esta tabla muestra las estimaciones para cada uno de los efectos estimados y las interacciones. También se muestra el error estándar de cada uno de estos efectos, el cual mide su error de muestreo. Note también que el factor de inflación de varianza (V.I.F.) más grande, es igual a 1.0. Para un diseño perfectamente ortogonal, todos los factores serían igual a 1. Factores de 10 o más normalmente se interpretan como indicativos de confusión seria entre los efectos

Los factores de inflación de varianza (FIV) miden en qué medida la varianza de los coeficientes de regresión estimados ha sido inflada, en comparación con un contexto en el que las variables predictoras no están linealmente relacionadas.

Utilícese para describir cuánta multicolinealidad (correlación entre predictores) existe en un análisis de regresión. La multicolinealidad es problemática debido a que puede aumentar la varianza de los coeficientes de la regresión, lo que haría que fuesen inestables y difíciles de interpretar.

➤ **Análisis de Varianza para Y**

Tabla 27. análisis de varianza para Y

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: pH	38.2375	1	38.2375	1.05	0.3626
B: Velocidad	83.3986	1	83.3986	2.30	0.2040
C: Tiempo	476.633	1	476.633	13.14	0.0223
Error total	145.105	4	36.2762		
Total (corr.)	743.374	7			

Fuente: elaboración propia

R-cuadrada = 95.9803 porciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 93.8404 porciento

Error estándar del est. = 6.02297

Error absoluto medio = 6.57812

Estadístico Durbin-Watson = 1.74113 (P=0.2677)

Auto correlación residual de Lag 1 = 0.0797187

La tabla ANOVA particiona la variabilidad de Y en piezas separadas para cada uno de los efectos. Entonces prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, 1 efectos tienen un valor-P menor que 0.05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0%.

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 95.9803 % de la variabilidad en Y.

Interpretación de los efectos:

Si visualizamos los signos de los efectos A, B y C, notamos que los tres son negativos, por lo tanto está en su nivel máximo, es decir que estos factores son variables que están

optimizados y su rango de trabajo es óptimo, es decir mientras una variable decrece otra crece.

Gráficamente se puede visualizar (figura 18) que el efecto medio del vector respuesta nos indica que en el orden de mayor significancia está el factor tiempo.

A continuación, se muestran los datos optimizados.

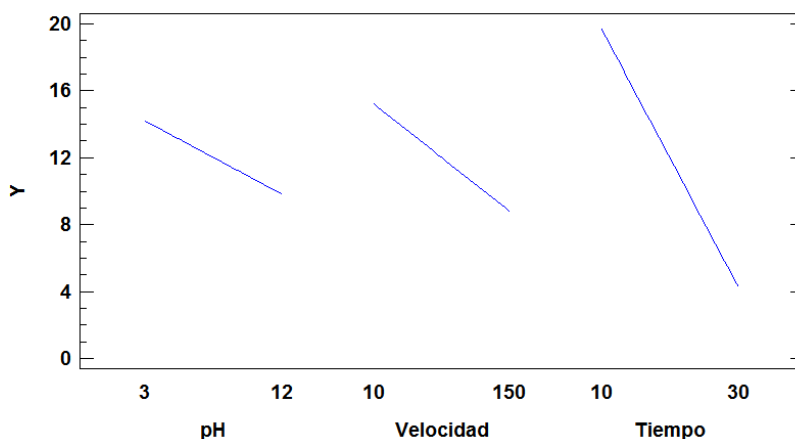
Tabla 28. Optimizar respuesta

Factor	Inferior	Mayor	Optimo
pH	3.0	12.0	8.0
Velocidad	10.0	150.0	10.0
Tiempo	10.0	30.0	10.0

Fuente: Elaboración propia utilizando Statgraphics Centurión XVI

Valor óptimo = 94.0769 para Y optimizado

Esta tabla muestra la combinación de niveles de factores que maximiza Y por encima de la región indicada. (Fig. N°22).



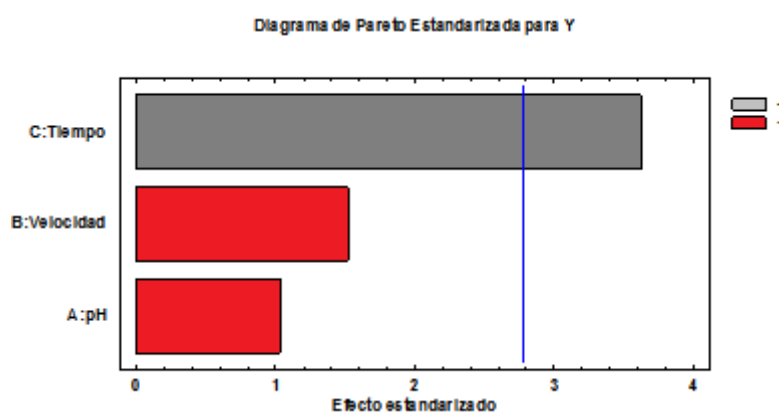
Figuras 22. Efectos principales del pH, velocidad y tiempo

La figura 22. nos indica que los coeficientes de regresión lineal son negativos, es decir que a menor pH, velocidad y tiempo la recuperación de manganeso es mayor tal como lo muestra la tabla N° 28 donde los valores óptimos son pH igual a 8, velocidad 10 rpm y el tiempo 10 minutos.

4.1.9. Bondad de ajuste del modelo de regresión

La figura 23 ha sido elaborada en base a los datos de la Tabla N°3,24 la cual muestra cada uno de los efectos estimados e interacciones, entre las variables, pH, velocidad y tiempo, la más significativa para las variables respuesta es el tiempo (C), luego en importancia está la velocidad de agitación (B) y por último está el pH (A), en cambio las demás combinaciones no son muy significativas, cualquier cambio en ésta no afecta a la variable respuesta \bar{Y} en mayor grado.

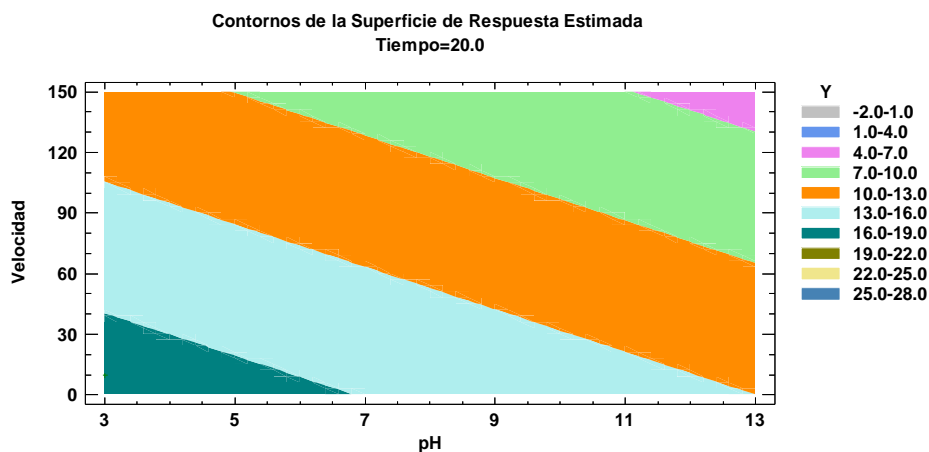
Los colores indican cuan representativos son las variables y sus combinaciones. Hay indicios de correlación de serie en los residuos.



Figuras 23. Variable respuesta Y

Visualizando el gráfico (apolíneas) Figura 24, podemos interpretar lo siguiente: El valor óptimo para el pH 8 y para la velocidad 10, para la respuesta Y es 25.0 – 28.0

Esta ventana muestra la ruta ascendente (o descendente). Este es el camino del centro de la región experimental actual a lo largo de la cual la respuesta estimada varía rápidamente con una variación mínima en los factores experimentales. Indica localizaciones buenas para ejecutar experimentos adicionales si su objetivo es aumentar o disminuir Rendimiento.



Figuras 24. Contornos de superficie de la respuesta estimada

Tabla 29. Resultados de la estimación para Y

	Observados	Ajustados	Inferior 95.0%	Superior 95.0%
Fila	Valores	Valores	para Media	para Media
1	23.29	25.1175	13.2929	36.9421
2	26.91	20.745	8.92041	32.5696
3	22.47	18.66	6.83541	30.4846
4	6.14	14.2875	2.46291	26.1121
5	6.69	9.68	-2.14459	21.5046
6	3.96	5.3075	-6.51709	17.1321
7	4.23	3.2225	-8.60209	15.0471
8	2.18	-1.15	-12.9746	10.6746

Fuente: Elaboración propia utilizando programa Statgraphics

Esta tabla contiene información sobre los valores de Rendimiento que se han generado usando el modelo ajustado. La tabla incluye:

- (1) el valor observado de Rendimiento (si hay)
- (2) el valor pronosticado de Rendimiento utilizando el modelo ajustado
- (3) 95,0% límites de confianza para la respuesta media

Cada ítem corresponde a los valores de los factores experimentales en una fila específica de su fichero de datos.

Tabla 30. Ruta ascendente para Y

pH	Velocidad	Tiempo	Y
7.5	80.0	20.0	11.9838
8.5	102.973	27.8458	4.38234
9.5	125.946	35.6915	-3.21907
10.5	148.919	43.5373	-10.8205
11.5	171.893	51.383	-18.4219
12.5	194.866	59.2288	-26.0233

Fuente: Elaboración propia utilizando programa Statgraphic

Esta ventana muestra la ruta ascendente de Y. Este es el camino del centro de la región experimental actual a lo largo de la cual la respuesta estimada varía rápidamente con una variación mínima en los factores experimentales. Indica localizaciones buenas para ejecutar experimentos adicionales si su objetivo es aumentar o disminuir Y. Actualmente, se han generado 6 puntos cambiando pH en incrementos de 1,0.

CONCLUSIONES

- El mejor agente precipitante para la recuperación de metal fue el hidróxido de calcio Ca(OH)_2 , por la cantidad de iones H^- que tiene dentro de su molécula.
La agitación del hidróxido de calcio e hidróxido de sodio se deben mantener en continuo movimiento para poder tener una suspensión homogénea.
- La concentración máxima de manganeso recuperado de manganeso utilizando hidróxido de sodio, con una dosis de 80 mg/L y concentración de 0,058 mg/L, y tratado con NaOH tiene un rendimiento del 94.09 %.
La concentración máxima de manganeso con una dosis de 100 mg/L y concentración de 0,0186 mg/L y tratado con Ca(OH)_2 tiene un rendimiento del 98.10 %.
El mejor rendimiento para la recuperación de manganeso es el tratamiento con el hidróxido de calcio.
- Los parámetros físico-químicos evaluados en el proceso de recuperación del manganeso por el método de precipitación alcalina alcanzaron una velocidad de agitación óptima de 150 rpm, un tiempo de 10 minutos a un pH de 9 y 8.8 utilizando NaOH y Ca(OH)_2 como coagulantes respectivamente.
- A lo largo de este trabajo de investigación se ha desarrollado el uso de la técnica de precipitación alcalina para la eliminación del manganeso de las aguas residuales río Inambari (Cuenca del río Ramis) y utilizando como floculante el hidróxido de sodio e hidróxido de calcio y como coagulante el sulfato de aluminio, han dado buenos resultados al recuperar el manganeso, siendo el modelo matemático de la ecuación de regresión ajustada a los datos la siguiente:

$$Y = 34.755 - 0.485833 * \text{pH} - 0.046125 * \text{Velocidad} - 0.771875 * \text{Tiempo}$$

Por consiguiente, se concluye que el tiempo, es la variable más significativa en el proceso de precipitación alcalina para la recuperación de manganeso

RECOMENDACIONES

- Se hace necesario promover la utilización del proceso de precipitación alcalina para la recuperación de metales pesados y su utilización en las aguas residuales de los ríos en las diferentes cuencas del Departamento de Puno.
- Efectuar otros estudios y ver la posibilidad si el proceso de precipitación alcalina para la recuperación de metales pesados adsorbe otros metales que contaminan los ríos que desembocan en el Lago Titicaca.
- La Facultad de Ingeniería Química y la Universidad como instituciones científicas y técnicas deben seguir promoviendo el desarrollo de trabajos de tesis e investigación sobre tratamiento de aguas residuales.
- Uno de los grandes problemas es la falta de incentivos a los mineros formales e informales de la importancia de tratar los relaves y aguas residuales implementando pequeñas plantas de tratamiento.
- No existe políticas de difusión de los males que ocasionan los contaminantes como metales pesados arrojados a los ríos, tanto a la vida animal, agro y a las persona que viven en las riberas de los ríos de la cuenca del rio Ramis.

BIBLIOGRAFÍA

- Arboleda J, 1 Arboleda, (1992) Teoría y Práctica de la purificación del agua.
- Atkins P. (1998) “Fisicoquímica”. 3ra Edición, Editorial Addison Wesley Iberoamericana, USA, 452-458.
- Campos, A (2005) “Estabilización de metales pesados por el Método de Porcelanización y membranas. USA. McGraww Hill.
- Bratby, J. R. (2006) Interpreting laboratory results for the design of rapid mixing and flocculation systems. Journal of the American Water Works Association.
- Brito Ramos Víctor Hugo, Gutiérrez Muñoz Monserrat, Pérez Anacleto Eduardo Alberto, Pérez Cruz Edgar Iván (2008) “Lixiviación y recuperación hidrometalurgia de Manganeso” Universidad Autónoma Metropolitana.
- Cárdenas, Yolanda (2000) SEDAPAL. Evaluación de Plantas y Desarrollo Tecnológico.
- Cánepa de Vargas, Lidia. (2000) Floculación, Capítulo 6. [Artículo en línea] 263-306
- Carolina Cuchimaque Lugo, Luz Yolanda Vargas Fiallo, Carlos Alberto Ríos Reyes (2002 “Remoción de Fe y Mn en aguas naturales por adsorción-oxidación sobre clinoptilolita”. Escuela de Geología. Universidad Industrial de Santander. A.A. Bucaramanga, Colombia.
- Fernández-Alba A. Letón García P. Rosal García R. Dorado Valiño M. Fundación para el conocimiento Madrid CEIM, España (2008). “Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales”
- Fruz W. MERK W. (2003) “*Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon-II. Adsorption kinetics in batch reactors*”. Chem. Engineering Sci. 36, 731-741.
- Garcés Pineda José, (2002). “Remoción de Mn ²⁺ en modelos de agua residual por el método de aglomeración esférica”. México D.F.
- Gutiérrez E.-Segura, Arturo Colín-Cruz, María Magdalena García-Fabila Universidad Autónoma del Estado de México. Facultad de Química (2005) “Aplicación del modelo de Thomas para la adsorción de cadmio y plomo en columna empacada con carbón activado”

- Handbook of mineral dressing ores and industrial minerals, 1950 1, Arthur F. Taggarty, Handbook of Mineral Dressing Ores and Industrial Minerals, John Willy & Sons, INC, London, 1950, pp. 198.
- Huerga Pérez, E. (2005) Tesis para optar el Título de Ing. Químico, “Desarrollo de alternativas de tratamiento de aguas residuales industriales mediante el uso de tecnologías limpias dirigidas al reciclaje y/o valoración de contaminantes”
- López Valdivieso Alejandro, Reyes Bahena Juan Luis “Recuperación de plata en minerales con alto contenido de manganeso Instituto de Metalurgia Universidad Autónoma de San Luis Potosí. 1997 8
- Lara, R. (2007) “Control de la Contaminación por Metales Pesados de las aguas residuales” México: LIMUSA
- Lau Lih. (2007). Cactus potential as natural coagulant in water treatment. Universidad tecnológica Malaysia. Malaysia.
- Mayta Porras, Adán Teódulo (2011) “Estudio de la interacción del manganeso en los minerales durante el proceso de tostación de concentrados de zinc en la empresa Minero metalúrgica Doe Run Perú la oroya división” Tesis para optar el título profesional de Ingeniero Metalurgista y de Materiales, Universidad Nacional del Centro del Perú.
 - Medina, L.F. (2001) “Investigando en Ingeniería” Edit. UNAS, Arequipa
- Metcalf, Eddy (1995) “Ingeniería de Aguas Residuales, Tratamiento, Vertido y Reutilización”. Mc Graw Hill. México.
- Montgomery – Runger (1999) “Probabilidad y Estadística aplicadas a la Ingeniería” Edit. Mc Graw Hill. México.
- Panczner, W. D. (1987). Minerals of Mexico. Van Nostrand Reinhold Company
- Pinmated (2001), “Tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados mediante carbones activados obtenidos de un precursor renovable”
- Restrepo Osorno. Sistemas simplificados de floculación. En ACODAL, *Seminario Internacional sobre Tecnología Simplificada para Potabilización del Agua*. Cali, Acodal, 2009.
- Ribeiro, M.; Paim, T. y Rocha, S. (2008). Utilización de hidróxido de magnesio en la precipitación de metales pesados. Revista de la facultad de ingenierías. Universidad de Atacama. Chile.

- Rivera, Liza Michelle. (2001), Validación de parámetros de pH y tiempos de mezclado y asentamiento para el proceso de precipitación de metales pesados en efluentes de aguas usadas en Baxter Caribe inc. Tesis ciencias ambientales. Universidad del Turabo. Puerto Rico.
- Romero Manzanares, Antonio Domingo (2014) “Lixiviación de manganeso del concentrado plomo-plata para la producción de sulfato de manganeso” Tesis Para optar el Título Profesional de Ingeniero Metalúrgico, Lima.
- Santander, M. Paiva, R. Silva, J. Rubio (2011) “Tratamiento de riles del sector minero-metalúrgico y reutilización de las aguas” Departamento de Metalurgia, CRIDESAT, Universidad de Atacama, Av. Copayapu N° 485, Copiapó, Región de Atacama-Chile.
- Valencia Arboleda Jorge. (2000) “Teoría y Práctica de la Purificación del Agua “2 da Edición, Tomo 1, Editorial Acribia S.A, Zaragoza, España, 21-
- Valdez, E., Vázquez, A. (2007). Ingeniería de los Sistemas de Tratamiento y Disposición de Aguas Residuales. México: Fundación ICA. A.C.
- Volke, ST, (2002).”Tecnologías de remediación para suelos contaminados”, Instituto Nacional de Ecología, México.

ANEXOS

ANEXO N°1

Ley general de aguas contaminadas Decreto 253/79

Artículo 3°- Los cursos o cuerpos de agua del País se clasificarán según sus usos preponderantes actuales o potenciales en cuatro clases de acuerdo a lo siguiente:

CLASE 1

Aguas destinadas o que puedan ser destinadas al abastecimiento de agua potable a poblaciones con tratamiento convencional.

Olor	No perceptible
Materiales flotantes y espumas no naturales	Ausentes
Turbiedad	Máximo 50 UNT
pH	6,5 – 8,5
OD	Min. 5 mg/L
DBO ₅	Máx. 5 mg/L
Aceites y Grasas	Virtualmente ausentes
Detergentes (medidos como sustancias activas al azul de metileno)	Máx.0,5 mg/L en LAS
Sustancias fenólicas	Máx. 0,001 mg/L en C ₆ H ₅ OH
Amoníaco libre	Máx. 0,02 mg/L en N
Nitratos	Máx. 10 mg/L en N
Fósforo total	Máx. 0,025 mg/L en P
Coliformes fecales	No se deberá exceder el límite de 2000 CF/100 mL en ninguna de al menos 5 muestras
Cianuro	Máx. 0,005 mg/L
Arsénico	Máx. 0,005 mg/L
Cadmio	Máx. 0,001 mg/L
Cobre	Máx. 0,2 mg/L
Cromo total	Máx. 0,05 mg/L
Mercurio	Máx. 0,0002 mg/L
Níquel	Máx. 0,02 mg/L
Plomo	Máx. 0,03 mg/L
Zinc	Máx. 0,03 mg/L
Manganeso	Máx. 0.50 mg/l como Mn

CLASE 2

- a) Aguas destinadas al riego de hortalizas o plantas frutícolas u otros cultivos destinados al consumo humano en su forma natural.
- b) Aguas destinadas a recreación por contacto directo con el cuerpo humano.

Olor	No perceptible
Materiales flotantes y espumas no naturales	Ausentes
Color no natural	Ausente
Turbiedad	Máximo 50 UNT
pH	6,5 – 9,0
OD	Min. 5 mg/L
DBO ₅	Máx. 10 mg/L
Aceites y Grasas	Virtualmente ausentes
Detergentes (medidos como sustancias activas al azul de metileno)	Máx.1 mg/L en LAS
Sustancias fenólicas	Máx. 0,2 mg/L en C ₆ H ₅ OH
Amoníaco libre	Máx. 0,02 mg/L en N
Nitratos	Máx. 10 mg/L en N
Fósforo total	Máx. 0,025 mg/L en P
Sólidos suspendidos totales	Máx. 700 mg/L
Relación de absorción de sodio (RAS)	Máx. 10
Coliformes fecales	No se deberá exceder el límite de 2000 CF/100 mL en ninguna de al menos 5 muestras
Cianuro	Máx. 0,005 mg/L
Arsénico	Máx. 0,05 mg/L
Boro	Máx. 0,5 mg/L
Cadmio	Máx. 0,001 mg/L
Cobre	Máx. 0,2 mg/L
Cromo total	Máx. 0,005 mg/L
Mercurio	Máx. 0,0002 mg/L
Níquel	Máx. 0,002 mg/L
Plomo	Máx. 0,03 mg/L
Zinc	Máx. 0,03 mg/L
Manganeso	Máx. 0.10 mg/l como Mn

CLASE 3

Aguas destinadas a la preservación de los peces en general y de otros integrantes de la flora y fauna hídrica, o también aguas destinadas al riego de cultivos cuyo producto no se consume en forma natural o en aquellos casos que siendo consumidos en forma natural se apliquen sistemas de riego que no provocan el mojado del producto.

Olor	No perceptible
Materiales flotantes y espumas no naturales	Ausentes
Color no natural	Ausente
Turbiedad	Máximo 50 UNT
pH	6,5 – 8,5
OD	Min. 5 mg/L
DBO ₅	Máx. 10 mg/L
Aceites y Grasas	Virtualmente ausentes
Detergentes (medidos como sustancias activas al azul de metileno)	Máx. 1 mg/L en LAS
Sustancias fenólicas	Máx. 0,2 mg/L en C ₆ H ₅ OH
Amoníaco libre	Máx. 0,02 mg/L en N
Nitratos	Máx. 10 mg/L en N
Fósforo total	Máx. 0,025 mg/L en P
Coliformes fecales	No se deberá exceder el límite de 2000 CF/100 mL en ninguna de al menos 5 muestras
Cianuro	Máx. 0,005 mg/L
Arsénico	Máx. 0,005 mg/L
Cadmio	Máx. 0,001 mg/L
Cobre	Máx. 0,2 mg/L
Cromo total	Máx. 0,05 mg/L
Mercurio	Máx. 0,0002 mg/L
Níquel	Máx. 0,02 mg/L
Plomo	Máx. 0,03 mg/L
Zinc	Máx. 0,03 mg/L
Manganeso	Máx. 0.50 mg/l como Mn

CLASE 4

Aguas correspondientes a los cursos o tramos de cursos que atraviesan zonas urbanas o suburbanas que deban mantener una armonía con el medio, o también aguas destinadas al riego de cultivos cuyos productos no son destinados al consumo humano en ninguna forma.

De aquí que clasificamos a las aguas residuales en la clase 3. Aguas destinadas a la preservación de los peces en general y de otros integrantes de la flora y fauna hídrica, o también aguas destinadas al riego de cultivos cuyo producto no se consume en forma natural o en aquellos casos que siendo consumidos en forma natural se apliquen sistemas de riego que no provocan el mojado del producto.

Olor	No objetable
Materiales flotantes y espumas no naturales	Virtualmente ausentes
Color no natural	Virtualmente ausentes
Turbiedad	Máximo 100 UNT
pH	6,5 – 9
OD	Min. 2,5 mg/L
DBO ₅	Máx. 10 mg/L
Aceites y Grasas	Virtualmente ausentes
Detergentes (medidos como sustancias activas al azul de metileno)	Máx.2 mg/L en LAS
Coliformes fecales	No se deberá exceder el límite de 5000 CF/100 mL en ninguna de al menos 5 muestras
Cianuro	Máx. 0,05 mg/L
Manganeso	Máx. 0,1 mg/L
Cadmio	Máx. 0,01 mg/L
Cobre	Máx. 1 mg/L
Cromo total	Máx. 0,5 mg/L
Mercurio	Máx. 0,002 mg/L
Níquel	Máx. 0,2 mg/L
Plomo	Máx. 0,05 mg/L
Zinc	Máx. 0,3 mg/L

ANEXO N° 2

LEY GENERAL DE AGUAS D.L. N° 17752 Y SUS MODIFICACIONES AL REGLAMENTO DE LOS TITULOS I, II Y III SEGÚN EL DECRETO SUPREMO N° 007-83-S.A.

Para efectos de Protección de las Aguas correspondiente a los diferentes usos – Valores Límites

Denominación	Cursos de Agua						Expresado
	I	II	III	IV	V	VI	
Aluminio	-	-	-	1,00	+1	-	mg/l como Al
Arsénico	0,10	0,10	0,20	1,00	0,01	0,05	mg/l como As*
Bario	0,10	0,10	-	0,50	0,50	-	mg/l como Ba
Cadmio	0,01	0,01	0,05	-	0,0002	0,004	mg/l como Cd*
Cianuro	0,20	0,20	+1	-	0,05	0,005	mg/l como CN*
Cobalto	-	-	-	0,20	+0,20	-	mg/l como Co
Cobre	1,00	1,00	0,50	3,00	+0,01	-	mg/l como Cu*
Color	0	10	20	30	+30	-	unidad de color
Cromo hexavalente	0,05	0,05	1,00	5,00	0,05	0,05	mg/l como Cr*
Coliformes Totales	8,8	20 000	5 000	5 000	1 000	20 000	NMP/100 ml**
Coliformes Fecales	0	4 000	1 000	1 000	200	4 000	NMP/100 ml**
Oxígeno Disuelto	3	3	3	3	5	4	mg/l como O.D.
D.B.O.	5	5	15	10	10	10	mg/l como D.B.O.
Fenoles	0,0005	0,001	+0,001	-	0,002	0,002	mg/l como C6H5OH*
Hierro	0,30	0,30	1,00	-	-	-	mg/l como Fe
Fluoruros	1,50	1,50	2,00	-	-	-	mg/l como F
Litio	-	-	-	5,00	+5,00	-	mg/l como Li
Magnesio	-	-	150	-	-	-	mg/l como Mg
Manganeso	0,10	0,10	0,50	-	-	-	mg/l como Mn
Mat. Ext. en Hexano (grasas)	1,50	1,50	0,50	0,00	No. Perc.	-	mg/l*
Mercurio	0,002	0,002	0,01	-	0,0001	0,0002	mg/l como Hg*
Nitrato	0,01	0,01	0,10	-	-	-	mg/l como N*
Níquel	0,002	0,002	0,002	0,50	0,002	-	mg/l como Ni*
PH	5-9	5-9	5-9	5-9	5-9	-	Unidades
Plata	0,05	0,05	0,05	-	-	-	mg/l como Ag.
Plomo	0,05	0,05	0,10	-	0,01	0,03	mg/l como Pb*
P.C.B.	0,001	0,001	+0,001	-	0,002	0,002	mg/l como PCB*
Selenio	0,01	0,01	0,05	0,05	0,005	0,01	mg/l como Se*
Sólidos Flotantes	0,00	0,00	0,00	Peq. Cant.	Moder.	-	mg/l
Sólidos Suspendidos	-	-	-	-	-	-	mg/l
Sulfatos	-	-	400	-	-	-	mg/l como SO4
Sulfuros	0,001	0,002	+0,005	-	0,002	0,002	mg/l como S*
Zinc	5	5	25	-	0,020	0,002**	mg/l como Zn

* **Sustancias potencialmente peligrosas.**

** **Entendido como Valor Máximo en 80% de 5 ó 6 muestras mensuales.**

La Ley General de Aguas aprobado por D.S. N° 261-69 AP con los siguientes textos:

Artículo 81.- Para los efectos de la aplicación del presente Reglamento la calidad de los cuerpos de agua en general ya sea terrestres o marítimas del país se clasificarán respecto a sus usos de la siguiente manera:

ANEXO N° 3

Aprueban Valores Máximos Admisibles (VMA) de las descargas de aguas residuales no domesticas en el sistema de alcantarillado sanitario.

**DECRETO SUPREMO
N°021-2009-VIVIENDA**

PARAMETRO	UNIDAD	EXPRESION	VMA PARA DESCARGAS AL SISTEMA DE ALCANTARILLADO
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)	mg/L	DBO ₅	500
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	mg/L	DQO	1000
Sólidos suspendidos totales	mg/L	S.S.T.	500
Aceites y grasas	mg/L	A y G	100
ANEXO N°02 Valores Máximo Admisibles (1)			
PARAMETRO	UNIDAD	EXPRESION	VMA PARA DESCARGAS AL SISTEMA DE ALCANTARILLADO
Aluminio	mg/L	Al	10
Arsénico	mg/L	As	0.5
Boro	mg/L	B	4
Cadmio	mg/L	Cd	0.2
Cianuro	mg/L	CN	1
Cobre	mg/L	Cu	3
Cromo hexavalente	mg/L	Cr ⁻⁶	0.5
Cromo total	mg/L	Cr	10
Manganeso	mg/L	Mn	4
Mercurio	mg/L	Hg	0.02
Níquel	mg/L	Ni	4
Plomo	mg/L	Pb	0.5
Sulfatos	mg/L	SO ₄ ⁻²	500
Sulfuros	mg/L	S ³	5
Zinc	mg/L	Zn	10
Nitrógeno Amoniacal	mg/L	NH ⁺⁴	80
pH	Unidad	pH	6-9
Solidos sedimentales	mL/h	S.S.	8.5
Temperatura	°C	T	<35

- (1) La aplicación de estos parámetros a cada actividad económica por procesos productivos será precisada en el reglamento de la presente norma tomando como referencia el código CIU. Aquellas actividades que no están incluidas en este código, deberán cumplir con los parámetros indicados en el presente anexo.
- (2) Estos parámetros, serán tomadas de muestras puntuales. El valor de los demás parámetros, serán determinados a partir del análisis de una muestra.

ANEXO N° 4

TABLAS CORRESPONDIENTES A LOS CALCULOS DE LA METODOLOGIA
DE INVESTIGACIONTabla 31. Curva de neutralización para el manganeso con $\text{Ca}(\text{OH})_2$

ml añadidos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$	mg añadidos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$	pH
0	0	8,2
0,5	5	8,5
1	10	10,66
1,5	15	11,14
2	20	11,47
2,5	25	11,69
3	30	11,76
4	40	11,89
5,2	52	11,97
6,1	61	12,03
6,4	64	12,08

Fuente: elaboración propia

Tabla 32. Curva de neutralización para el manganeso con NaOH

ml añadidos de NaOH	mg añadidos de NaOH	pH
0	0	5,00
0,5	5	5,80
1	10	5,90
1,5	15	7,80
2	20	11,31
2,5	25	11,48
3	30	11,76
4	40	11,83
5,2	52	11,92
6,1	61	11,97
6,4	64	12,00

Fuente: elaboración propia

Tabla 33. Concentración de manganeso remanente de la muestra tratada con NaOH

Nº Muestra	Dosis (mg/L)	Concentración de Mn (mg/L)	% recuperación de Mn
1	20	0,329	66,53
2	40	0,090	90,84
3	60	0,098	90,03
4	80	0,058	94,09
5	100	0,092	90,64
6	120	0,096	90,23

Fuente: elaboración propia

Tabla 34. Concentración de manganeso remanente de la muestra tratada con Ca(OH)₂

Nº Muestra	Dosis (mg/L)	Concentración de Mn (mg/L)	% recuperación de Mn
1	20	0,0237	97,58
2	40	0,0226	97,70
3	60	0,0220	97,76
4	80	0,0215	97,81
5	100	0,0186	98,10
6	120	0,0211	97,89

Fuente: elaboración propia

Tabla 35. Determinación del pH óptimo utilizando coagulante NaOH a una concentración de 100 ppm

Nº Muestra	pH	Tiempo de floculación (segundos)	Mejor formación de flóculos
1	3,5	12,7	5°
2	5	11	4°
3	7,2	10	3°
4	8,3	9	2°
5	9	8,5	1°
6	11	8,0	6°

Fuente: elaboración propia

Tabla 36. Determinación del pH óptimo utilizando coagulante Ca(OH)₂ a una concentración de 100 ppm

Muestra	pH	Tiempo de floculación (segundos)	Mejor formación de flóculos
1	3.5	11.6	6°
2	5	10	5°
3	7.2	8	3°
4	8.3	7	1°
5	9	7.87	2°
6	11	8.52	4°

Fuente: elaboración propia

Tabla 37. pH óptimo de cada uno de los coagulantes empleados

Coagulante	pH óptimo
NaOH	9
Ca(OH) ₂	8.3

Fuente: elaboración propia

Tabla 38. Determinación de dosis óptima de la muestra ajustada a un pH de 9 utilizando como coagulante NaOH

N° Muestra	Dosis (mg/L)	Tiempo de formación de floculación (segundos)	Mejor formación de flóculos
1	20	12	5°
2	40	9	4°
3	60	8	3°
4	80	6	1°
5	100	5.3	1°
6	120	---	6°

Fuente: elaboración propia

Tabla 39. Determinación de dosis óptima de la muestra ajustada a un pH de 8.3 utilizando como coagulante $\text{Ca}(\text{OH})_2$

N° Muestra	Dosis (mg/L)	Tiempo de formación de floculación (segundos)	Mejor formación de floculos
1	20	8	5°
2	40	7.59	4°
3	60	6.26	3°
4	80	5	1°
5	100	4.8	2°
6	120	---	6°

Fuente: elaboración propia

Tabla 40. Dosis óptima de cada uno de los coagulantes empleados

Coagulante	Dosis óptima (mg de coagulante/L)
NaOH	80
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	100

Fuente: elaboración propia

- La eficiencia de recuperación del manganeso se calculó con la siguiente ecuación:
Los cálculos se observan en el anexo N°4.

$$\% = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$$

Dónde:

C_i = concentración inicial del metal en el agua

C_f = concentración final del metal en el agua después de la precipitación alcalina

Ejemplo:

Concentración inicial del manganeso = 0.983 mg/L

Concentración final según

Tabla 6.3 tratado con hidróxido de sodio

Concentración final de Mn (mg/L)	% recuperación de Mn
0,329	66,53
0,090	90,84
0,098	90,03
0,058	94,09
0,092	90,64
0,096	90,23

$$\% = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$$

1. $\% = \frac{0.983 - 0.329}{0.983} \times 100 = 66,53$
2. $\% = \frac{0.983 - 0.090}{0.983} \times 100 = 90,84$
3. $\% = \frac{0.983 - 0.098}{0.983} \times 100 = 90,03$
4. $\% = \frac{0.983 - 0.058}{0.983} \times 100 = \mathbf{94,09}$
5. $\% = \frac{0.983 - 0.092}{0.983} \times 100 = 90,64$
6. $\% = \frac{0.983 - 0.096}{0.983} \times 100 = 90,23$

ANEXO N°5

FOTOGRAFÍAS DE LA TOMA DE MUESTRAS DE LOS RELAVES DE LA
MINA GEZA MINERALES ASIS



Foto N°1: Cancha de los relaves



Foto N°2: toma de muestra de los relaves



Foto N°3: toma de muestra de los relaves



Foto N°4: Muestra de los relaves preparadas



Foto N°5: Muestra en el espectrofotómetro



Foto N°6: Muestra en el espectrofotómetro



Foto N°7: Análisis de muestra en el espectrofotómetro



Foto N°8: Extracción del análisis de muestra en el espectrofotómetro

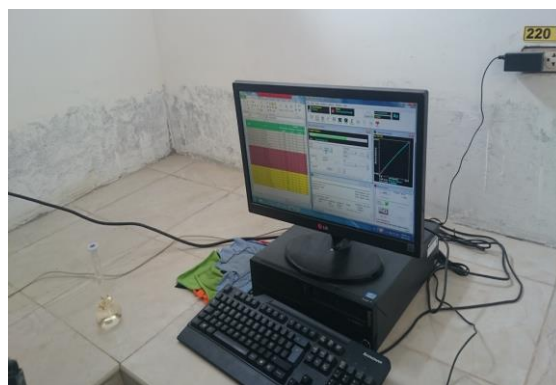


Foto N°7: Análisis de las muestras en computadora con resultados finales