

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**RECUPERACIÓN DE CADMIO Y ZINC EN LA UNIDAD MINERA  
EL COFRE CON EL REACTIVO MPP50 POR COAGULACIÓN –  
FLOCULACIÓN**

**TESIS**

**PRESENTADA POR:**

**SEBASTIAN RAMIRO VILCA CABANA**

**PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PUNO – PERÚ**

**2018**

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

**RECUPERACIÓN DE CADMIO Y ZINC EN LA UNIDAD MINERA  
EL COFRE CON EL REACTIVO MPP50 POR COAGULACIÓN –  
FLOCULACIÓN**

**TESIS PRESENTADA POR:  
SEBASTIAN RAMIRO VILCA CABANA  
PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:  
INGENIERO QUÍMICO**



**APROBADA POR:**

**PRESIDENTE:**

Ing. D.Sc. MOISÉS PÉREZ CAPA

**PRIMER MIEMBRO:**

Ing. Dr. TEÓFILO DONAIRES FLORES

**SEGUNDO MIEMBRO:**

Ing. M.Sc. GERMÁN QUILLE CALIZAYA

**DIRECTOR DE TESIS:**

Ing. M.Sc. CIRO HERNÁN VERA ALATRISTA

**ÁREA:** Procesos industriales

**TEMA:** Recuperación de Cadmio y Zinc

**LINEA:** Tecnología Ambiental y Recursos Naturales

**FECHA DE SUSTENTACIÓN:** 18 DE DICIEMBRE DEL 2018

## DEDICATORIA

A Dios, por permitirme llegar a este momento tan especial en mi vida. Por los triunfos y los momentos difíciles que me han enseñado a valorarlo cada día más

De igual forma, dedico esta tesis a mi madre Santusa Cabana, Madrina Isabel Calle y Padrino Guido T. Dias que ha sabido formarme con buenos sentimientos, hábitos y valores, lo cual me ha ayudado a salir adelante en los momentos más difíciles.

A mi Esposa Yaneth Carlos e hijo que siempre ha estado junto a mí y brindándome su apoyo incondicional.

A mi familia en general, porque me han brindado su apoyo incondicional y por compartir conmigo buenos y malos momentos.

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por protegerme durante todo mi camino y darme fuerzas para superar obstáculos y dificultades a lo largo de toda mi vida.

A mi Padrino Guido T. Dias, que con su demostración de una Padre ejemplar me ha enseñado a no desfallecer ni rendirme ante nada y siempre perseverar a través de sus sabios consejos.

A mis Hermanos Rodolfo, Hugo, Anthony, Roger y a mi Padre Fabian, por su apoyo incondicional y por demostrarme la gran fe que tienen en mí.

Al Ing. Henry R. Montalvo T., por su valiosa guía y asesoramiento.

Al M.SC. Ciro H. Vera Alatriza, director de tesis, por su valiosa guía y asesoramiento a la realización de la misma.

Gracias a todas las personas que ayudaron directa e indirectamente en la realización de este proyecto.

## INDICE GENERAL

<b>INDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>7</b>
<b>INDICE DE TABLAS .....</b>	<b>8</b>
<b>INDICE DE ACRÓNIMOS.....</b>	<b>9</b>
<b>RESUMEN .....</b>	<b>10</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>11</b>
<b>I. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>12</b>
1.1. ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN.....	13
1.2. OBJETIVOS .....	17
1.2.1. OBJETIVO GENERAL.....	17
1.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
<b>II. REVISIÓN DE LITERATURA.....</b>	<b>18</b>
2.1. MARCO TEORICO.....	18
2.1.1. Precipitación alcalina e interferencias.....	18
2.1.2. Fuentes de materia prima alternativa .....	22
2.1.3. Iones metálicos pesados .....	23
2.1.4. Contaminación de aguas superficiales por metales pesados.....	23
2.2. MARCO CONCEPTUAL .....	27
2.2.1. Floculación .....	27
2.2.2. Coagulación.....	32
2.2.3. Electrocoagulación .....	37
2.2.4. Factores que influyen en la coagulación.....	38
2.2.5. Metales pesados.....	40
2.2.6. Factores ambientales que modifican la toxicidad de los metales.....	41
2.2.7. Remoción de metales pesados .....	42
2.2.8. Prueba de jarras .....	42
2.2.9. Precipitación alcalina .....	43
2.2.10. Revisión de las metodologías de tratamiento de metales.....	44
2.2.11. Coagulación .....	46
<b>III. MATERIALES Y METODOS.....</b>	<b>48</b>
3.1. LUGAR DE EJECUCIÓN .....	48
3.2. MATERIALES.....	48
3.2.1. Materia prima.....	48
3.2.2. Instrumentos de laboratorio .....	48

3.2.3. Materiales de Laboratorio .....	48
3.2.4. Reactivos .....	49
3.3. METODO EXPERIMENTAL .....	49
3.3.1. Técnicas de muestreo .....	49
3.4. DESCRIPCIÓN DETALLADA DE MÉTODOS POR OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	49
3.4.1. Evaluar la concentración de cadmio y zinc proveniente de las aguas de mina de la minera EL COFRE .....	49
3.4.2. Determinar los parámetros del proceso de recuperación de cadmio y zinc de las aguas de mina de la minera EL COFRE, utilizando el sulfato de aluminio y el reactivo MPP50 como coagulante - floculante .....	51
3.4.3. 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 cadmio y zinc.....	54
<b>IV. RESULTADOS Y DISCUSION.....</b>	<b>60</b>
4.1. RESULTADOS .....	60
4.1.1. Evaluar la concentración de cadmio y zinc proveniente de las aguas de mina de la minera EL COFRE .....	60
4.1.2. Determinar los parámetros del proceso de recuperación de cadmio y zinc de las aguas de mina de la minera EL COFRE, utilizando el sulfato de aluminio y el reactivo MPP50 como coagulante - floculante.....	62
4.1.3. 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 cadmio y zinc.....	64
<b>V. CONCLUSIONES.....</b>	<b>69</b>
<b>VI. RECOMENDACIONES .....</b>	<b>71</b>
<b>VII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS .....</b>	<b>72</b>
<b>ANEXOS:.....</b>	<b>74</b>

**INDICE DE FIGURAS**

Figura 1. Solubilidades de hidróxidos metálicos en función del pH.....	21
Figura 2. Ciclo biogeoquímico general de los metales pesados .....	26
Figura 3. Mecanismo de floculación mediante creación de puentes. ....	32
Figura 4. Coagulación .....	34
Figura 5. Influencia del pH en el coagulante .....	38
Figura 6. Efecto de la Temperatura y el sulfato de aluminio en la turbidez .....	40
Figura 7. Diagrama del equipo de prueba de jarras .....	43
Figura 8. Diagrama de flujo de la prueba de jarras. ....	53
Figura 9. Recuperación de Zn y Cd con reactivo MPP50 .....	61
Figura 10. Eficiencia de recuperación de Cd con reactivo MPP50.....	63
Figura 11. Eficiencia de recuperación de zinc con reactivo MPP50 .....	65
Figura 12. Eficiencia de recuperación de cadmio con reactivo MPP50.....	66

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Comparación de las propiedades de los agentes precipitantes .....	20
Tabla 2. Reacciones de precipitación alcalina .....	22
Tabla 3. Concentraciones de metales pesados en varios tipos de rocas (mg/g) .....	27
Tabla 4. Poder coagulante relativo de distintos reactivos. ....	35
Tabla 5. Efectos de la coagulación sobre sustancias contenidas en el agua....	36
Tabla 6. Características de algunos reactivos coagulantes .....	39
Tabla 7. Técnicas de remoción de metales.....	44
Tabla 8. Ventajas y desventajas de la precipitación alcalina .....	45
Tabla 9. Propiedades físicas de diferentes hidróxidos .....	46
Tabla 10. Valores límite de las aguas destinadas a la Descarga .....	50
Tabla 11. Análisis químico del agua de la Mina .....	50
Tabla 12. Tratamiento de adición de coagulante .....	52
Tabla 13. Condiciones de operación en los experimentos.....	54
Tabla 14. Variables naturales-datos del diseño experimental.....	56
Tabla 15. Cálculo del % de rendimiento para el diseño factorial para el Zn.....	57
Tabla 16. Cálculo % de rendimiento para el diseño factorial para el Cd. ....	58
Tabla 17. Matriz de diseño factorial $2^3 = 8$ para el Zn .....	58
Tabla 18. Matriz de diseño factorial $2^3 = 8$ para el Cd.....	59
Tabla 19. Resultado de las pruebas de recuperación de Zn y Cd en las muestras de aguas de la Mina EL COFRE .....	60
Tabla 20. Zinc y cadmio recuperado de la muestra tratada .....	61
Tabla 21. Concentración de zinc remanente de la muestra .....	62
Tabla 22. Concentración de cadmio remanente de la .....	63
Tabla 23. Valores de eficiencia de recuperación de zinc con .....	64
Tabla 24. Valores de eficiencia de recuperación de cadmio con .....	65

**INDICE DE ACRÓNIMOS**

MPP50	: Reactivo de uso comercial utilizado como floculante
Fca	: Fibras carbón activado
Kps	: Constantes del producto de solubilidad
Ca	: Concentración en moles por litro
A	: Concentración en moles por litro
MAE	: Error medio absoluto
Razón F	: Estadístico F
Razón p	: Estadístico de Fisher (probabilidad)

## RESUMEN

El objetivo de la presente investigación es la recuperación de zinc y cadmio de las aguas de la mina EL COFRE, ubicado en el Distrito de Paratia, Provincia de Lampa, mediante el proceso de coagulación y floculación, utilizando como coagulante el sulfato de aluminio  $Al_2(SO_4)_3$  y como floculantes el reactivo MPP50. Los parámetros físico-químicos del agua de la mina, contienen zinc (110 mg/L) y cadmio (2,06 mg/L), que superan los valores máximos permisibles por la Ley General del Ambiente, Decreto Supremo N° 010-2010-MINAM/010-2010-MINAM. Las variables de operación que se modificaron en todas las diluciones fueron el pH (de 6 a 11) y la dosis de coagulante (de 30 a 100 mg/L), se realizaron experimentos variando la velocidad de agitación (20 a 150 rpm) y el tiempo de mezcla (10 a 20 min.), con objeto de establecer sus influencias en los procesos ensayados, los resultados fueron que se recuperó 108,2 mg/L de Zn (98,65 %) y 1,97 mg/L de Cd (99,05%), con reactivo MPP50 para aguas ácidas como floculante. Con objeto de establecer la influencia de la velocidad de agitación y la influencia que el pH ejerce en el proceso de coagulación-floculación del proceso de recuperación del Zn y Cd respectivamente de las aguas de mina, se efectuó el modelo matemático por experimentación y estadística, Según se observa en el anexo 2 y 3, el pH óptimo es de 8,9; con un tiempo de floculación de 20 minutos, con una velocidad de agitación de 150 rpm. 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 la velocidad de agitación y el pH, son las variables más significativas en el proceso de recuperación del zinc y cadmio respectivamente.

**Palabras claves:** Recuperación, zinc, cadmio, coagulación, floculación.

## ABSTRACT

The objective of the present investigation is the recovery of zinc and cadmium from The waters of the COFRE mine, located in the District of Paratia, Lampa Province, through the coagulation and flocculation process, using aluminum sulphate  $Al_2(SO_4)_3$  as coagulant and MPP50 reagent as flocculants. The physical-chemical parameters of the mine water contain zinc (110 mg / L) and cadmium (2.06 mg / L), which exceed the maximum values allowed by the General Law of the Environment, Supreme Decree N° 010-2010-MINAM010-2010-MINAM. The operating variables that were modified in all the dilutions were the pH (from 6 to 11) and the dose of coagulant (from 30 to 100 mg / L), experiments were performed varying the speed of agitation (20 to 150 rpm) and the mixing time (10 to 20 min.), in order to establish their influences on the processes tested, the results were that 108.2 mg / L of Zn (98.65%) and 1.97 mg / L were recovered. of Cd (99.05%), with MPP50 reagent as flocculant. In order to establish the influence of the speed of agitation and the influence that the pH exerts in the coagulation-flocculation process of the recovery process of the Zn and Cd respectively of the mine waters, the mathematical model was carried out by experimentation and statistics, As observed in Annex 2 and 3, the optimum pH is 8.9; with a flocculation time of 20 minutes, with a stirring speed of 150 rpm. The validity of the mathematical regression model is demonstrated by the similarity of the values found by the mathematical model with the variables, volume (V), time (t) and pH. Therefore, it is concluded that agitation speed and pH are the most significant variables in the recovery process of zinc and cadmium, respectively.

**Keywords:** Recovery, zinc, cadmium, coagulation, flocculation.

## I. INTRODUCCIÓN

En el Perú la Industria Minera-Metalúrgica, es fuente de riqueza de mayor importancia dentro del contexto socio – económico. Dicha actividad se desarrolla en forma acelerada, gracias a las tecnologías limpias que son cada vez más diversificadas y acondicionadas a los procesos tradicionales, sin embargo, también originan diferentes relaves mineros que contaminan los ríos, entre ellos contienen cadmio y zinc, por lo que es necesario prever esta contaminación y ejecutar un proceso de recuperación de cadmio y zinc en la unidad minera el cofre con el reactivo MPP50 por coagulación – floculación.

La calidad del agua está definida por su composición y características físicas, químicas y biológicas, adquiridas a través de diferentes procesos naturales y antropogénicos. La calidad natural y su variación espacial y temporal se modifican a consecuencia de las múltiples actividades socioeconómicas, de acuerdo con las características propias de estas dinámicas y puede dar origen a la contaminación de la misma.

Los metales pesados son sustancias tóxicas capaces de causar graves daños en los organismos vivos. Una de las principales propiedades de los metales pesados es que no son biodegradables y permanecen durante mucho tiempo en el entorno, circulando y acumulándose en el medio y los seres vivos, por lo que es necesario evitar su incorporación al entorno a través de vertidos contaminados. De entre los distintos metales tóxicos, el cadmio es uno de los más peligrosos, otro metal pesado es el zinc que también es altamente contaminante.

El objetivo del presente trabajo de investigación es determinar la capacidad de adsorción de cadmio y zinc utilizando el reactivo MPP50 (reactivo de uso comercial), el sistema de coagulación – floculación o prueba de jarras, 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, La validez del modelo de regresión matemático quedará demostrada por la similitud de los valores hallados por el modelo matemático con las variables, velocidad (V), tiempo (t) y pH.

### 1.1. ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN

- Taty-Costodes, V.C. (2003). Estudios realizados con este material (rapa de uva) como sorbente de metales pesados, han concluido que es un sorbente efectivo para la eliminación de Pb (II) y Cd (II) de soluciones acuosas. La capacidad de sorción de la rapa de uva alcanza los  $9,49 \pm 0,2$ mg de Cd por gramo de serrín y  $9,29 \pm 0,2$ mg de Cd por gramo de serrín, con una concentración inicial de  $10, \text{g-dm}^{-3}$  de metal, lo que representa un 98 y 95% de sorción, respectivamente.

- Leyva *et al* (2005). Estudiaron la adsorción de Cd (II) sobre Fibras de Carbón activado (FCA) en las formas de Tela y Filtro, sin oxidar y oxidadas con  $\text{HNO}_3$ . Se encontró que el Cd (II) se adsorbió en los sitios ácidos y la FCA-Tela presentó mayor capacidad de adsorción porque contiene mayor concentración de sitios ácidos. Como conclusión se determinó que la capacidad de adsorción de las FCA aumentó con la oxidación ya que se incrementó la concentración de sitios ácidos. La capacidad de adsorción de las FCA depende de sus propiedades de textura y fisicoquímicas. Universidad de Puebla, México.

- López (2017), 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.

- Cosme *et al* (2017). Coagulante natural del Huaraco (*Opuntia floccosa*) y el Coagulante sintético Policloruro de Aluminio, las concentraciones de los coagulantes fueron de 10; 20; 30; 40 y 50 ppm respectivamente. Las condiciones de coagulación fueron establecidas con un tiempo de 5 min y 100 RPM, para la floculación fueron con un tiempo de 20 min y 50 RPM, una vez concluidos estos procesos se realizó la sedimentación por un tiempo de 30 min.

De los resultados, el mejor tratamiento estadísticamente es el Tratamiento 7 (Policloruro de aluminio, 20 ppm), con una remoción de zinc de 88,36 %, seguido del Tratamiento 3 (*Opuntia floccosa*, 30 ppm), con una remoción de zinc de 73,41 %; llegando a la conclusión de que si existe influencia del tipo y concentración de coagulante en la remoción de zinc.

- Nonalaya (2002), Existe también una ventaja al tratar los polvos del LBF con el Horno Rotativo Corto, y es la de aumentar la producción de bullón de zinc en 2500 TM/mes y con ello se llegaría a alcanzar la producción de zinc Refinado de 12500 TM/mes.

Se puede solucionar el problema de contaminación por cadmio y también el drenaje parcial de arsénico al fundir todo el polvo disponible en un Horno Rotativo Corto (asumiendo que las unidades 9 y 11 de la Planta de Tostación sigan operando con normalidad).

- Arévalo (2016). Con el incremento del tiempo de tratamiento de electrocoagulación; los iones hidróxido formados en el cátodo (2) aumentan el pH de la solución, según lo indican distintos investigadores e inducen a la precipitación de hidróxidos de aluminio provenientes de la ecuación (1), permitiendo la formación principalmente de esta especie debido a que son más estables entre pH = 5.3 y pH = 9, ya que el pH inicial de nuestra solución, antes del tratamiento, es 5.2.

Respecto a los cationes de aluminio formados, además de jugar un papel directo en la disminución del arsénico (III), éstos a su vez también generan el

fenómeno denominado coagulación por barrido, que consiste en el arrastre de todo cuerpo suspendido o iones presentes en la solución puedan ser arrastrados por la nube coagulante formada.

Este fenómeno se debería principalmente a que el incremento de la densidad de corriente genera mayor velocidad de formación de los elementos coagulantes (ya que en el caso de cationes la forma de reducción de contaminantes es por precipitación y/o co-precipitación) en la celda de electrocoagulación, llámese la formación de cationes o la formación de aniones OH<sup>-</sup>, los cuales a su vez desarrollan las reacciones típicas del proceso de electrocoagulación.

- Apaza (2015), Aplicando el proceso de precipitación alcalina utilizando hidróxido de calcio e hidróxido de sodio, los resultados más relevantes obtenidos en esta investigación se dieron a partir de las variables de operación planteados para el diseño experimental de superficie de respuestas: pH (9,77) para Ca(OH)<sub>2</sub> y (8,92) para NaOH, respecto a la velocidad de mezcla (40 rpm) para ambos hidróxidos y para la velocidad de agitación (20 minutos) para ambos hidróxidos, con estas variables se logró una eficiencia de remoción Pb (99,10%), Zn (99,50%) utilizando Ca(OH)<sub>2</sub> y Pb (98,55%), Zn (99,06%) con NaOH.

De acuerdo al diseño experimental de superficie de respuestas usado y aplicando una solución matemática general para la localización de puntos óptimos simultáneos a mejor tratamiento a partir del modelo de segundo orden, se obtiene para el Ca(OH)<sub>2</sub> para ambos metales simultáneamente: pH 9,77; velocidad de agitación 30 rpm y tiempo de agitación 19,2 minutos; por otra parte, para el NaOH los resultados dieron: pH 8,93; velocidad de mezcla 30 rpm y tiempo de agitación 19,18 minutos.

Con objeto de establecer la influencia que el pH, velocidad de agitación y el tiempo de agitación ejerce en el proceso de precipitación alcalina del agua residual del río T'toro Q'ocha, la validez del modelo de regresión matemático quedó demostrada por la similitud de los valores hallados por el modelo matemático y los resultados experimentales.

- Díaz (2017). se busca ver si la ortiga posee la capacidad de acumular plomo en sus tejidos, la muestra que se utilizó fue parte del suelo contaminado en La Oroya en zonas residenciales, teniendo como objetivo principal determinar la capacidad de acumulación de la ortiga (*urtica urens*) para la fitorremediación de suelos contaminados por plomo, siendo este de un periodo de 02 meses, en el cual se observó la acumulación de plomo en hojas y raíces de la ortiga. Esta investigación fue realizada ex situ con un diseño experimental, con 05 repeticiones, realizando los análisis antes y después del tratamiento, donde los resultados que se obtuvieron fueron que la ortiga logro acumular en sus hojas 84,34 mg/kg y en sus raíces 25,06 mg/kg, siendo la concentración inicial de 1119.51 mg/kg y la concentración final de 1010,05 mg/kg, llegando a una disminución de 109,046 mg/kg de plomo.

- Rodríguez (2012). Logró recuperar Cadmio (II) de las aguas residuales de la ciudad de Puno, utilizando carbón activado a partir del serrín de pino (*pinus sylvestris*) utilizando una temperatura de activación igual a 700°C siendo la máxima cantidad de cadmio adsorbido 48 mg/g. por gramo de carbón.

La cinética química para el proceso de adsorción de cadmio (II) es un modelo de pseudo segundo orden, El pH, es la variable más significativa en el proceso de obtención de adsorción de Cd (II). La influencia del pH en la adsorción del cadmio (II) en el carbón activado, la capacidad de adsorción que se incrementa, pasando por un máximo a pH = 5, siendo la máxima cantidad de cadmio adsorbido por gramo de carbón de 48 mg/g.

- Condori (2011). Se analizó la influencia de los siguientes parámetros de activación sobre las propiedades adsorbentes del carbón: razón [agente activante (g)/ precursor (g)], tiempo de contacto y pH. Se estudió la capacidad de adsorción de Pb (II) contenido en un efluente industrial del carbón activado que presentó mejores capacidades adsorptivas. Los carbones activados preparados presentaron altas áreas superficiales de hasta 650,7 m<sup>2</sup>/g, capacidad de adsorción de hasta 78 mg Pb/g carbón activo, el pH fue el parámetro que mayor influencia tuvo en la adsorción de zinc, se logró remover el 99,8% del Pb (II) y Zn contenido en las aguas residuales de la mina San Ignacio.

## 1.2. OBJETIVOS

### 1.2.1. OBJETIVO GENERAL

- Recuperar el cadmio y zinc proveniente de la minera EL COFRE, utilizando el reactivo MPP50 como coagulante – floculante

### 1.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar la concentración de cadmio y zinc proveniente de las aguas de mina de la minera EL COFRE.
- Determinar los parámetros del proceso de recuperación de cadmio y zinc de las aguas de mina de la minera EL COFRE, utilizando el reactivo MPP50 como coagulante – floculante.
- 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 cadmio y zinc.

## II. REVISIÓN DE LITERATURA

### 2.1. MARCO TEORICO

#### 2.1.1. Precipitación alcalina e interferencias

La precipitación es un proceso físico-químico en el cual metales solubles e inorgánicos son convertidos a metales y sales inorgánicas relativamente insolubles al adicionar un agente precipitante. Comúnmente se utiliza un reactivo alcalino para poder aumentar el pH de la solución y así disminuir la solubilidad del metal y por ende inducir la precipitación. La precipitación alcalina es un proceso automático y controlado por una solución de pH básico. Al aumentar el valor del pH con una solución común alcalina como NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, el hidróxido metálico correspondiente se vuelve insoluble y se precipita en la solución.

La solubilidad que se obtiene teóricamente generalmente no es la misma que en la práctica. La solubilidad teórica se puede definir como el número de moles o miligramos de soluto que se pueden disolver en un litro de solución. (Brown *et al* 1998).

Los coagulantes metálicos son utilizados en la mayoría de las veces para acelerar la coagulación y precipitación de los metales pesados. El hidróxido férrico y/o el hidróxido de aluminio precipitan y tienden a formar co-precipitados con níquel y cromo.

La constante del producto de la solubilidad mejor conocida como  $K_{Ps}$  depende de cada compuesto y las condiciones de operación a las que se encuentran. La  $K_{Ps}$  se puede definir como: “es igual al producto de las concentraciones de los iones que participan en el equilibrio, cada una elevada a la potencia de su coeficiente en la ecuación de equilibrio” [Brown, 1998]. Generalmente se toman a 25°C y el compuesto disuelto en agua pura. La manera de calcular  $K_{ps}$  es la siguiente:



$$K_{ps} = [C]^a [A]^b$$

Donde [C] y [A] son las concentraciones en moles por litro.

La formación de un precipitado se puede inferir al hacer la comparación entre la concentración de iones presentes en la solución y el  $K_{ps}$  de la solución. (Brown *et al* 1998).

$[C]^a [A]^b < K_{ps} \rightarrow$  no hay precipitado.

$[C]^a [A]^b > K_{ps} \rightarrow$  hay formación de precipitado.

A continuación, se muestra en la tabla 1 una comparación entre los valores  $K_{ps}$  encontrados en la literatura para los compuestos a utilizar en este proyecto de investigación.

#### Cuadro de comparación entre los valores de $K_{ps}$ en diferentes

Compuesto	Formula	$K_{sp}(25^{\circ}C)$	$pK_{sp}$	$K_{sp}$
Hidróxido de Cromo (III)	$Cr(OH)_3$	----	30.2	$6.3 \times 10^{-31}$
Hidróxido de Cobre (II)	$Cu(OH)_2$	$4.8 \times 10^{-20}$	10.66	$2.2 \times 10^{-20}$
Hidróxido de Níquel	$Ni(OH)_2$	$5.48 \times 10^{-16}$	15	$1.6 \times 10^{-14}$
Hidróxido de Zinc	$Zn(OH)_2$	$3 \times 10^{-17}$	16.7	$1.2 \times 10^{-17}$

Fuente: Brown *et al* 98

Los agentes precipitantes alcalinos más utilizados en la industria son:

Hidróxido de sodio (NaOH)

Hidróxido de calcio  $Ca(OH)_2$

Hidróxido de magnesio  $Mg(OH)_2$

Al poner en contacto estos agentes precipitantes con la solución que contiene el metal disuelto, se llevan a cabo las reacciones que se muestran en la tabla 1. En la tabla 2. se dan algunas de las características de los tres agentes precipitantes antes mencionados.

Tabla 1. Comparación de las propiedades de los agentes precipitantes

PROPIEDAD	Na(OH)	Ca(OH) <sub>2</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>
Peso molecular	40	74.1	58.3
Contenido hidróxido (%)	42.5	45.9	58.3
Calor de la solución (kg-cal/mol)	9.94	2.79	0.0
Solubilidad (g/100mL H <sub>2</sub> O)	42.0 <sup>A</sup>	0.185 <sup>A</sup>	0.0009 <sup>B</sup>
pH máximo reactivo	14.0	12.5	9.0
Peso de equivalencia	1.47	1.27	1.0
Punto de fusión	16.0	0.0 <sup>D</sup>	0.0 <sup>E</sup>
Contenido de sólidos del lodo (%) <sup>F</sup>	30.0	35.0	55.0
Densidad del lodo kg/m <sup>3</sup> (lb/ft <sup>3</sup> )	11300 (80.0)	1400 (85.0)	1600- 1750
Tiempo de filtrado (hr)	7-8	7-9	(100-110)
Volumen del lodo m <sup>3</sup> /ton métrica	5.0 (3.0)	4.2 (2.5)	1.5-2.0 2.2 (10.6)
<sup>A</sup> Temperatura, 0°C			
<sup>B</sup> Temperatura 18°C			
<sup>C</sup> 50% solución			
<sup>D</sup> 30% lodos			
<sup>E</sup> 59% lodos			
<sup>F</sup> Lodos de un plato y marco de un filtro prensa			
<sup>G</sup> Consiste de hidróxido de metal y cal			

Fuente: Hoffland Environmental 2008

En la figura 1 se muestra una curva de solubilidad de los metales pesados comunes y su solubilidad vs el pH de la solución. Las líneas que se muestran son las curvas teóricas de solubilidad de los diferentes metales y una forma característica de estas líneas es la forma en “U” que tienen, denotando un mínimo de solubilidad en un valor específico de pH.

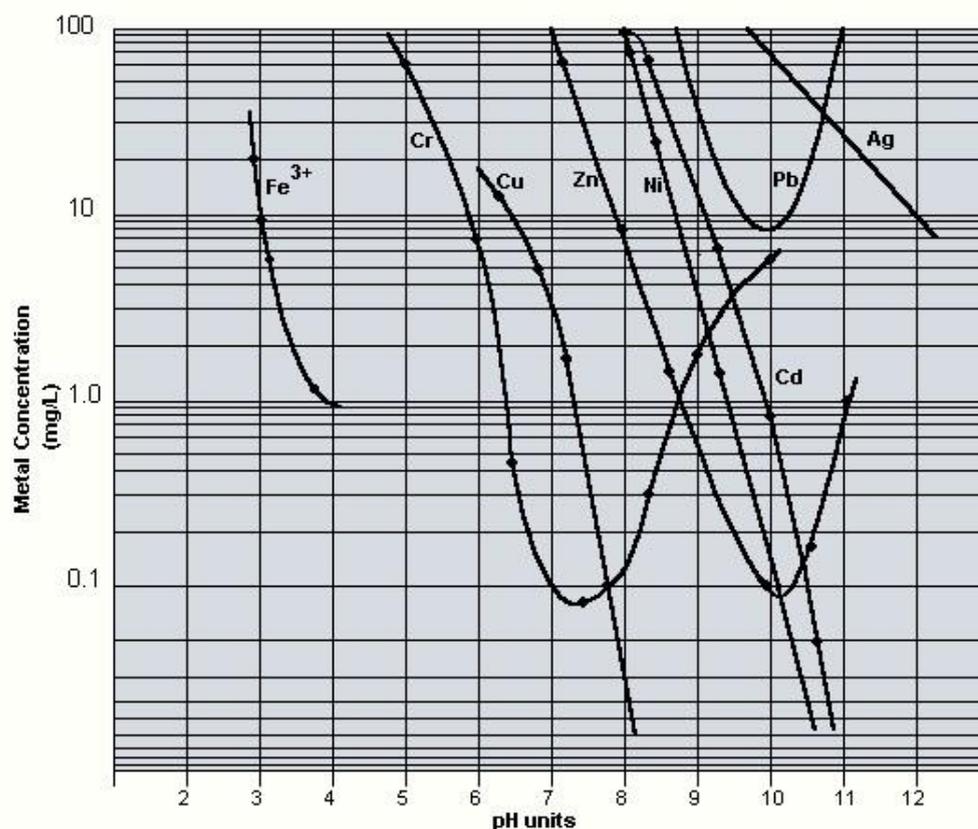


Figura 1. Solubilidades de hidróxidos metálicos en función del pH

Fuente: Hoffland Environmental 2008

Si se le pone atención al cobre, se puede observar que a pH de valor 6 tiene una solubilidad de 20 mg/L y a pH 8 la solubilidad es de 0.05 mg/L. El níquel tiene una curva similar a la de cobre, pero su solubilidad mínima ocurre a pH de 3 unidades mayor a la del cobre. A pH de 8 el níquel tiene una solubilidad de 10 mg/L mientras que a pH de 10.2 la solubilidad es 0.1 mg/L.

Varios metales como el cromo y el zinc son anfotéricos, lo cual quiere decir que son solubles tanto en condiciones ácidas como básicas. El cromo alcanza la solubilidad teórica mínima de 0.08 a pH de 7.5. Si los dos, el cromo y el níquel están presentes en la solución se debe de escoger un valor de pH que precipite a los dos metales, el pH de 9 o 9.5 es utilizado frecuentemente para precipitar a ambos metales.

A continuación, en la tabla 2 se muestran las reacciones que se llevan a cabo de los metales al estar en contacto con los hidróxidos. Cabe notar, que al combinar la figura 1 y la tabla 2 se puede saber en qué intervalo de pH se van

a obtener hidróxidos metálicos no solubles y a que intervalo de pH se obtendrán hidróxidos metálicos solubles (escenarios con un pH muy ácido).

**Tabla 2. Reacciones de precipitación alcalina**

<p><b>Hidróxido de calcio</b></p> $M^{2+} + Ca(OH)_2 \longrightarrow M(OH)_{2(s)} + Ca^{2+}$
<p><b>Hidróxido de sodio</b></p> $M^{2+} + 2NaOH \longrightarrow M(OH)_{2(s)} + 2Na^+$
<p><b>Hidróxido de magnesio</b></p> $M^{2+} + Mg(OH)_2 \longrightarrow Mg(OH)_{2(s)} + Mg^{2+}$

Nota: M (agua acida de mina) simboliza el metal a precipitar

### 2.1.2. Fuentes de materia prima alternativa

Las rocas sedimentarias como su nombre lo indica, son rocas formadas de sedimentos. Hay diferentes espesores de estas rocas, y varían en los miles de metros, pero pueden llegar a pasar los 15,000 metros. Estas rocas están dispuestas en capas sobre la corteza terrestre.

Existen dos tipos de rocas sedimentarias las clásticas (constan de partículas de otras rocas que han sido transportadas de un lugar a otro) y las no clásticas (rocas que son compuestas de materia precipitada a partir de una solución química y el carbón) (Longwell (1979). Geología Física. México.

#### 2.1.2.1. Carbonatos

Los carbonatos son un grupo de minerales que contienen el ion  $(CO_3)^{2-}$ , que es característico. Los carbonatos típicos son transparentes, densidad promedio o un poco más alta, solubles por lo menos en soluciones acidas y tienden a originarse en ambientes sedimentarios y oxidantes con la excepción de

intrusiones ígneas carbonatadas. Estas características son muy similares en todos los tipos de carbonato dado a su estructura química pero ciertas clases de carbonatos muestran diferencias por los efectos de los cationes metálicos como plomo, cobre, manganeso y fierro.

### **2.1.3. Iones metálicos pesados**

#### **2.1.3.1. 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).

#### **2.1.4. 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).

#### 2.1.4.1. 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:

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

#### **2.1.4.2. 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:

- a) **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).
- b) **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.

- c) **La vía directa**, de entrada, de metales es a consecuencia de los vertidos directos de aguas residuales industriales y urbanas a los cauces fluviales.

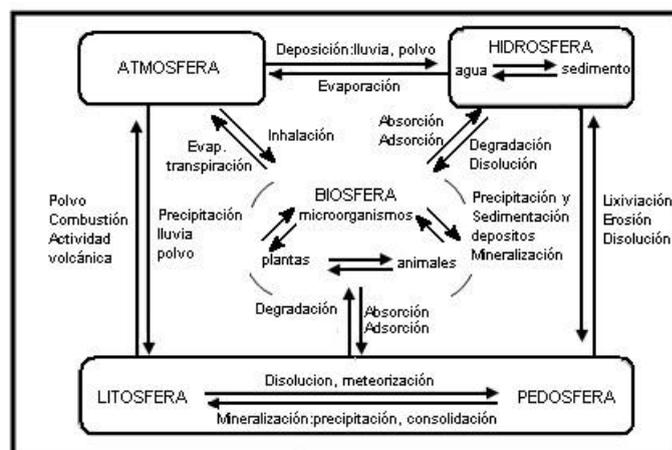


Figura 2. Ciclo biogeoquímico general de los metales pesados

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).

#### 2.1.4.3. 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).

#### 2.1.4.4. 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		0,2	0,2
Arsénico	1,90	13,00	1,00	9,7	8,1
Cadmio	0,13	0,30	13,00	0,0	0,0
Cobre	30,00	45,00	0,42	15,00	4,0
Cromo	22,00	90,00	250,00	35,00	11,0
Mercurio	0,08	0,40	0,02	0,0	0,0
Níquel	15,00	68,00	225,00	2,0	20,0
Plomo	15,00	20,00	80,00	7,0	9,0
Zinc	60,00	95,00	165,00	16,00	20,0

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

## 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.

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).

#### **2.2.1.1. 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

#### **2.2.1.2. 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.

➤ **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.

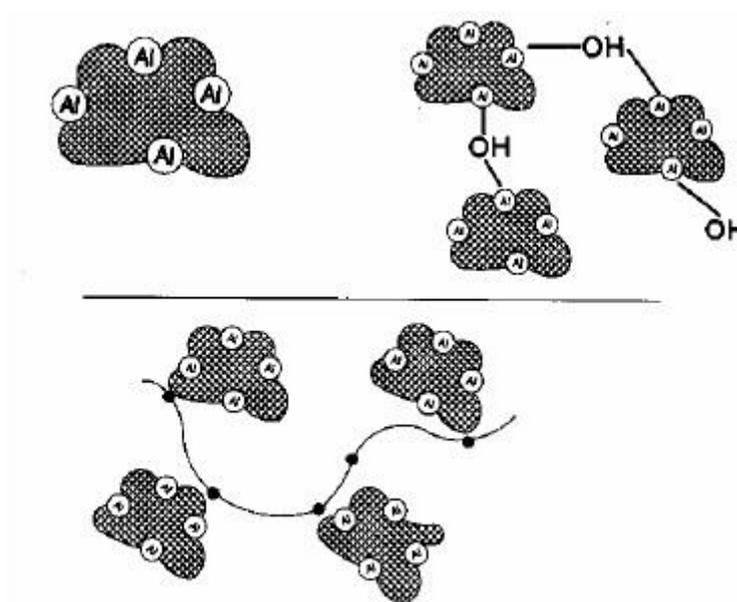


Figura 3. Mecanismo de floculación mediante creación de puentes.

Fuente: Pinmated 2007

### 2.2.2. 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).

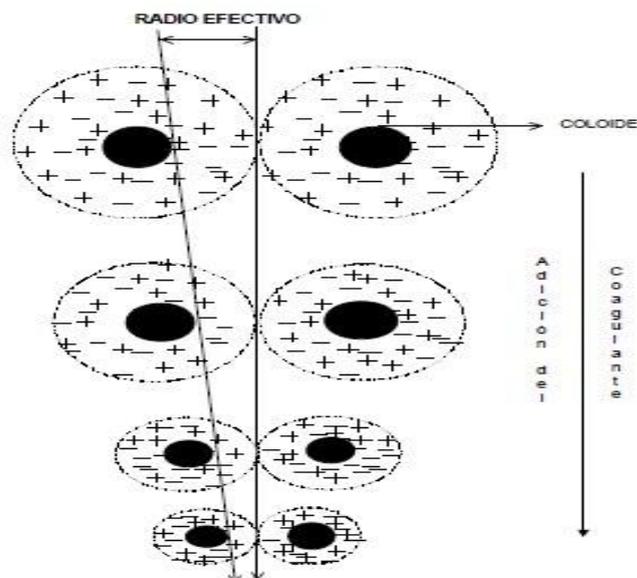


Figura 4. Coagulación

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 ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) junto con polielectrolitos orgánicos, cuyo objetivo también debe ser favorecer la floculación: (Cárdenas, 2000)

- **Sales de  $\text{Fe}^{3+}$ :** Pueden ser  $\text{Cl}_3\text{Fe}$  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  $\text{Al}^{3+}$ :** 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 4. Poder coagulante relativo de distintos reactivos.**

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

#### 2.2.2.1. 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 5. Efectos de la coagulación sobre sustancias contenidas en el agua.**

Parámetros	Red. Obtenida Mediante coagulación (*)	Max.	Parámetros	Red. Obtenida Mediante coagulación (*)	Max.
<b>Minerales</b>			<b>Orgánicos</b>		
Turbidez	+++		Color	+++	
Mat. En suspensión	+++		Olor	0, +	
Fosfatos	0		DQO	+++	
Nitratos	0		COT	+++	
Amonio	0		DBO	+++	
Cloruros	0, +		NJELDHAL	+++	
Sulfatos	0, +		Fenoles	0	
Floruros	++		Hidrocarburos aromáticos policíclicos	++	
Hierro	+++		Pesticidas	+++	
Aluminio	+++		<b>Detergentes</b>	0,+	
Manganeso	+				
Cobre	+++				
Zinc	++				
Cobalto	0				
Níquel	0		<b>Microorganismos</b>	-	
Arsénico	+++ As <sup>+5</sup> +++ As <sup>+3</sup>				
Cadmio	++, +++		Virus	+++	
Cromo	+ Cr <sup>+6</sup> , +++Cr <sup>+3</sup>		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 8 se resumen las reducciones que puede conseguirse, en determinados parámetros o sustancias presentes en aguas, mediante la coagulación.

### **2.2.3. 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 compuesta por Electroodos 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 las 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.

### 2.2.4. 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.

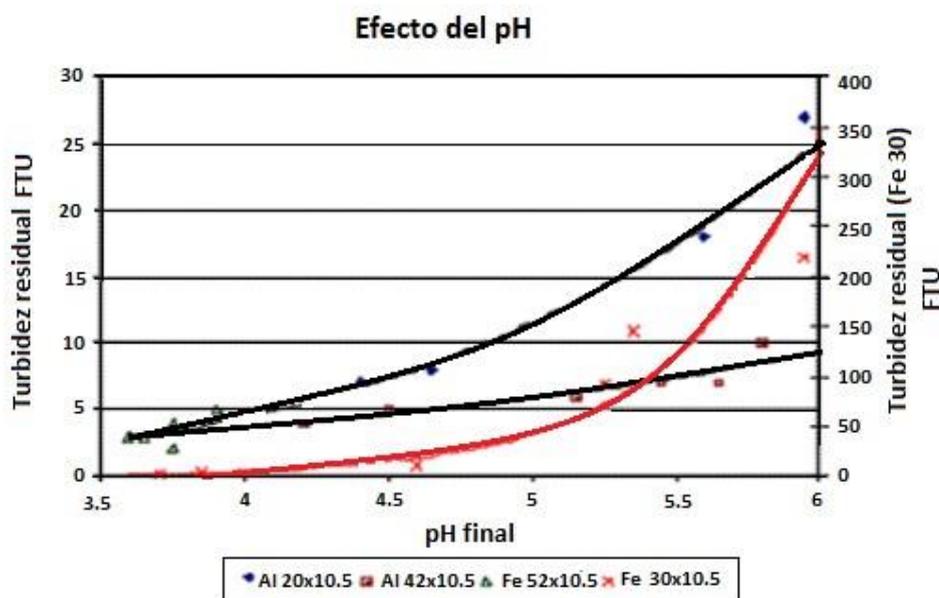


Figura 5. Influencia del pH en el coagulante

Fuente: Restrepo (2009)

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

**Tabla 6. Características de algunos reactivos coagulantes**

Coagulante	Dosis (mg/L)	pH óptimo	Aplicaciones
Cal	150-500	9-11	Eliminación de coloides (1)
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	75-250	4.5-7	Eliminación de coloides (1)
FeCl <sub>3</sub>	35-150	4-7	Eliminación de coloides (2)
FeCl <sub>2</sub>	70-200	4-7	
FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> 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.

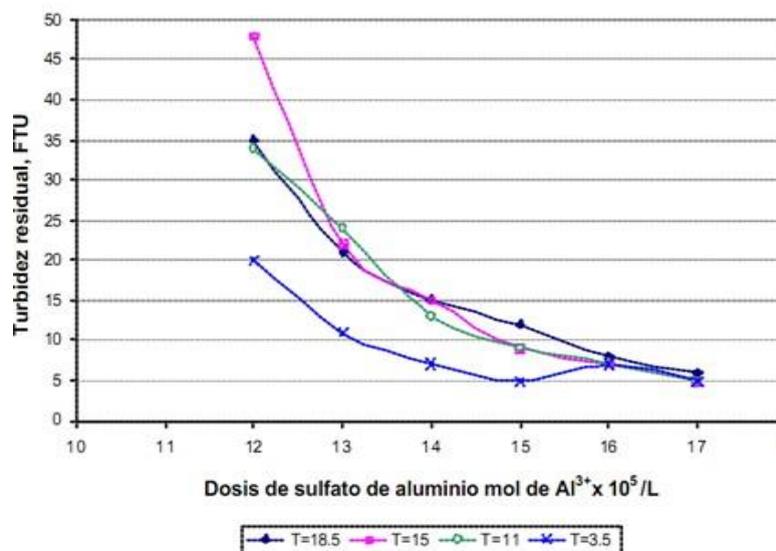


Figura 6. Efecto de la Temperatura y el sulfato de aluminio en la turbidez

Fuente: (Cárdenas, 2000)

Por ejemplo, el estudio de Cárdenas 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).

### 2.2.5. Metales pesados

Son un grupo de elementos químicos que presentan una densidad relativamente alta y cierta toxicidad para los seres humanos.

El término "metal pesado" no está bien definido. A veces se emplea el criterio de densidad. Por ejemplo, metales de densidad mayor que 4,5 g/cm<sup>3</sup>, pero los valores en la bibliografía pueden ir desde 4 g/cm<sup>3</sup> hasta 7 g/cm<sup>3</sup>. Otros criterios empleados son el número atómico y el peso atómico. Además, el término siempre suele estar relacionado con la toxicidad que presentan, aunque en este caso también se emplea el término "elemento tóxico" o "metal tóxico". (Gerente C. 2000)

Muchos de los metales que tienen una densidad alta no son especialmente tóxicos y algunos son elementos esenciales en el ser humano, independientemente de que a determinadas concentraciones puedan ser tóxicos en alguna de sus formas. Sin embargo, hay una serie de elementos que en

alguna de sus formas pueden representar un serio problema medioambiental y es común referirse a ellos con el término genérico de "metales pesados".

Los metales pesados tóxicos más conocidos son el mercurio, el plomo, el zinc, el cadmio y el talio. También se suele incluir un semimetal como es el arsénico y, en raras ocasiones, algún no metal como el selenio.

### **2.2.6. Factores ambientales que modifican la toxicidad de los metales**

A pesar del hecho de que se han encontrado significativos hongos de diversos grupos taxonómicos en ambientes altamente infectados con metales pesados, la diversidad de especies resulta muy reducida; de éstas se seleccionan sólo aquellas poblaciones tolerantes y resistentes capaces de sobrevivir y crecer en tales condiciones (Gerente C. 2000).

El efecto venenoso de los metales sobre la comunidad microbiana en ambientes naturales varía de acuerdo a la especiación y la concentración del metal, con los organismos presentes y con diversos factores ambientales. Sin embargo, no se ha llegado a establecer el umbral toxicológico, tal como la concentración que origina el 50% de letalidad entre los microorganismos afectados a una cierta concentración de un metal dentro en un tiempo de exposición determinado y bajo condiciones ambientales específicas. Estos umbrales de la toxicidad de un metal sólo se han determinado en especies aisladas y únicamente bajo condiciones de laboratorio. Varios estudios han demostrado que los cationes metálicos como Cd, Cu, Zn, Pb, y Ni, entre otros, se absorben y son retenidos en suelos y aguas, dependiendo en gran medida de su composición y propiedades fisicoquímicas (Gerente C. 2000).

Esta capacidad de absorción es regulada por los elementos del medio incluyendo a las arcillas minerales de silicatos de Al (montmorilonita y kaolita) y a la materia orgánica (humus, biomasa de plantas y microorganismos). Entre los factores fisicoquímicos del medio que afectan la toxicidad de los metales hacia los microorganismos se encuentran: el pH, el potencial de óxido-reducción y los aniones y cationes inorgánicos. El pH del medio puede intervenir en la toxicidad de los metales en dos sentidos: (1) cambiando el estado fisiológico y las

actividades bioquímicas de los microorganismos y; (2) en la especiación de metal, lo cual afecta su habilidad para combinarse con la superficie celular. Cuando se aumenta el pH de una solución, éste puede formar diferentes especies hidroxiladas. A pH bajo aumenta la concentración de  $H^+$ , el cual puede competir con los metales pesados por los sitios iónicos de los componentes celulares. La especiación de los ligandos orgánicos que pueden interactuar con los metales, y de este modo variar su toxicidad, depende asimismo del pH del medio; por ejemplo, cuando el Cd forma  $Cd(OH)^+$  y complejos con compuestos orgánicos a pH alcalino, se vuelve más venenoso que en su forma libre para (Mohanty *et al.* 2005).

### **2.2.7. Remoción de metales pesados**

El concepto de remoción de metales pesados es el de quitar del medio, en nuestro caso de las aguas residuales los metales pesados. La remoción de los metales pesados a bajas concentraciones del agua residual ha sido estudiada por varios métodos fisicoquímicos, entre ellos se encuentra la adsorción con carbón activado, sorción con carbones comerciales, zeolitas, tamices moleculares, etc., los cuales presentan una aceptable capacidad de remoción; sin embargo es de vital importancia encontrar nuevos materiales que sean económicos, versátiles y ambientalmente amigables.

Por otro lado, los lodos residuales son un producto del tratamiento de las aguas residuales y actualmente se han convertido en un serio problema debido su volumen. Generalmente los métodos para su tratamiento son: térmico, químico y biológico.

### **2.2.8. Prueba de jarras**

La prueba de jarras es un procedimiento que se utiliza comúnmente en los laboratorios. Este método determina las condiciones de operación óptimas generalmente para el tratamiento de aguas. La prueba de jarras 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

remoción de coloides suspendidos y materia orgánica.

La prueba de jarras tiene los siguientes pasos a seguir:

1. Llenar los vasos de precipitados del aparato con el agua a analizar. Un contenedor deberá de ser el control, mientras los demás pueden ser ajustados a las condiciones deseadas.
2. Adicionar el coagulante a cada contenedor y mezclar a aproximadamente 100 rpm por 1 min.
3. Reducir la velocidad de mezclado a 25 o 35 rpm y continuar el proceso de mezclado por 15 o 20 min.
4. Apagar el equipo de mezclado y esperar a que se sedimente de 20 a 45 min.
5. Filtrar el contenido de los contenedores y hacer las pruebas necesarias con el precipitante y el sobrenadante.

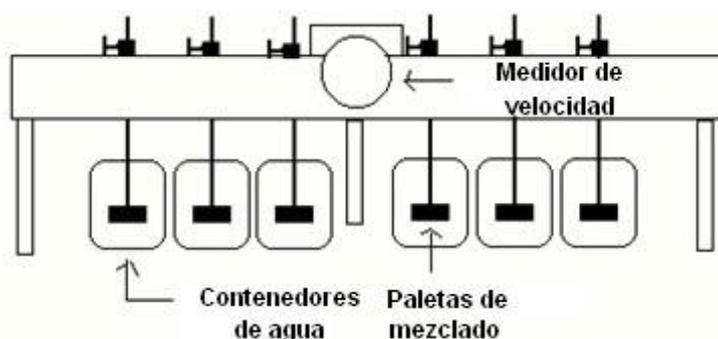


Figura 7. Diagrama del equipo de prueba de jarras

### 2.2.9. Precipitación alcalina

La precipitación es un proceso físico-químico en el cual metales solubles e inorgánicos son convertidos a metales y sales inorgánicas relativamente insolubles al adicionar un agente precipitante. Comúnmente se utiliza un reactivo alcalino para poder aumentar el pH de la solución y así disminuir la solubilidad del metal y por ende inducir la precipitación. La precipitación alcalina es un proceso automático y controlado por una solución de pH básico. Al aumentar el valor del pH con una solución común alcalina como NaOH,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , el hidróxido metálico correspondiente se vuelve insoluble y se precipita en la solución.

### 2.2.10. Revisión de las metodologías de tratamiento de metales

Cuando se tienen metales pesados solubles en el agua, hay más de una opción para poder tratarla y obtener un agua libre de metales. La decisión de que tratamiento se debe de utilizar va a depender del equipo con el que se cuente además de que, se debe de tomar en cuenta para que se va a usar el agua que se obtiene. Algunas de las opciones que se tienen son: remoción por columnas de adsorción, precipitación con sulfatos, precipitación alcalina y remoción con bacterias. En la tabla 2.6 se muestra un cuadro con las técnicas de remoción de metales más utilizadas por rubro.

**Tabla 7. Técnicas de remoción de metales**

TECNOLOGIAS	AGENTES
Precipitación convencional Hidróxidos	Hidróxidos
	Sulfatos
	Carbonato
	Co-precipitación
Precipitación mejorada	Dimetil tio carbamato
	Dietil tio carbamato
	Trimercapto-s-tricina, sal trisodica
Otros métodos	Intercambio iónico
	Adsorción
Oportunidades de recuperación	Intercambio iónico
	Membranas
	Técnicas electrolíticas

Fuente: Patterson, J. (1985).

En las tecnologías antes mencionadas de la tabla 2.6, los métodos de precipitación son fáciles de realizar, dando una metodología simple y con grandes resultados. La diferencia entre precipitación convencional y precipitación mejorada es el uso de coagulantes o floculantes para facilitar la precipitación y que el tamaño de sedimento sea más grande. En cuanto a los otros métodos de remoción de metales, son técnicas que requieren más infraestructura y espacio. Además de que en las tecnologías de intercambio iónico se tiene que pensar acerca de la regeneración de las columnas o de las resinas, así como de las membranas.

Para este estudio en particular, se utilizará la técnica de precipitación alcalina de metales. En la tabla 2.7 se muestran algunas de las ventajas y desventajas del método a utilizar en esta investigación para la remoción de los metales.

**Tabla 8. Ventajas y desventajas de la precipitación alcalina**

VENTAJAS	DESVENTAJAS
Fácil control del pH de la solución	Los precipitantes hidróxidos tienden a resolubilizarse si el pH de la solución se varía
Método aprobado y aceptado en la mayoría de las industrias	La remoción de mezclas de metales por este método no siempre es efectiva porque la mínima solubilidad de los diferentes metales ocurre a diferentes condiciones de pH
Operación relativamente simple	La presencia de compuestos complejos tiene efectos adversos en la remoción de los metales
Costo de precipitante relativamente bajo	El cromo hexavalente no es removido con esta técnica El cianuro interfiere con la remoción de metales pesados al utilizar este método. Las cantidades del lodo alcalino (resultante) pueden ser sustanciales y generalmente son difíciles de desaguar por su estructura de partícula amorfa No hay gran precipitación alcalina cuando el pH es menor a 6

Fuente: Patterson, J. (1985).

Las ventajas de la técnica de precipitación alcalina son pocas comparadas a las desventajas. Aun así, las ventajas son muy sólidas de por qué esta técnica es la más fácil y adecuada al momento de sólo tener metales disueltos en aguas residuales industriales. Las desventajas se pueden contrarrestar con un buen funcionamiento de una planta de tratamiento de aguas. El mantener el pH constante y controlado se puede llevar a cabo con controladores de pH, medidores de flujo y bombas inteligentes que estén conectadas a los medidores para poder medir la dosificación del agente precipitante (hidróxido).

En cuanto al valor de pH, para la remoción de varios metales, si se pone un nivel entre 9 y 10, se puede inferir una buena remoción de metales.

Claramente va a haber una diferencia de remoción por no ser el óptimo valor de remoción, pero si se tendrá una buena remoción dado a que la precipitación se lleva en pH altos. En el caso de tener mezclas de metales dentro de las aguas residuales, si se tendrán interferencias de remoción, pero es mejor tratarlas con este método a dejarlos pasar en altas concentraciones y ser un peligro para la salud.

La generación de lodos es a mayor volumen al estar precipitando los metales. Este punto puede ser benéfico al tratar de incorporar los lodos a diferentes procesos industriales que los puedan utilizar como materia prima. Los lodos generados también pueden ser estabilizados para que los metales no tengan movilidad y así sean menos propensos a ser tóxicos para el ambiente.

**Tabla 9. Propiedades físicas de diferentes hidróxidos**

PROPIEDAD	Na(OH)	Ca(OH) <sub>2</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>
Peso molecular	40	74.1	58.3
Contenido hidróxido (%)	42.5	45.9	58.3
Calor de la solución (Kg-cal/mol)	9.94	2.79	0.0
Solubilidad (g/100 mL H <sub>2</sub> O)	42.0	0.185	0.0009
pH máximo reactivo	14	12.5	9.0

Fuente: Patterson, J. (1985).

### 2.2.11. Coagulación

La coagulación se lleva a cabo generalmente con la adición de sales de aluminio y hierro. Este proceso es resultado de dos fenómenos:

— El primero, esencialmente químico, consiste en las reacciones del coagulante con el agua y la formación de especies hidrolizadas con carga positiva. Este proceso depende de la concentración del coagulante y el pH final de la mezcla.

— El segundo, fundamentalmente físico, consiste en el transporte de especies hidrolizadas para que hagan contacto con las impurezas del agua.

Este proceso es muy rápido, toma desde décimas de segundo hasta cerca de 100 segundos, de acuerdo con las demás características del agua: pH,

temperatura, cantidad de partículas, etcétera. Se lleva a cabo en una unidad de tratamiento denominada *mezcla rápida*. De allí en adelante, se necesitará una agitación relativamente lenta, la cual se realiza dentro del floculador. En esta unidad las partículas chocarán entre sí, se aglomerarán y formarán otras mayores denominadas *flóculos*; estas pueden ser removidas con mayor eficiencia por los procesos de sedimentación, flotación o filtración rápida.

La remoción de las partículas coloidales está relacionada estrictamente con una adecuada coagulación, pues de ella depende la eficiencia de las siguientes:

**Etapas:**

Floculación, sedimentación y filtración.

La coagulación está fundamentalmente en función de las características del agua y de las partículas presentes, las mismas que definen el valor de los parámetros conocidos como pH, alcalinidad, color verdadero, turbiedad, temperatura, movilidad electroforética, fuerza iónica, sólidos totales disueltos, tamaño y distribución de tamaños de las partículas en estado coloidal y en suspensión, etcétera.

Para tener una idea de la importancia de la calidad del agua cruda, es necesario comentar, por ejemplo, que un agua que presenta color (de origen coloidal) y turbiedad relativamente baja a temperatura superior a 15 °C, sin tomar en cuenta los demás parámetros de calidad, puede ser candidata potencial al uso de filtración directa y se obviará, en la mayoría de los casos, la necesidad de floculación y sedimentación.

Por otro lado, casi siempre las aguas con color verdadero, turbiedad o número de algas relativamente elevados requieren tratamiento completo. También las aguas con temperaturas generalmente bajas (10 °C) pueden exigir el uso de un coagulante diferente del sulfato de aluminio, como un polímero catiónico y, eventualmente, una sal de hierro.

### III. MATERIALES Y METODOS

#### 3.1. LUGAR DE EJECUCIÓN

El presente trabajo de investigación se realizó utilizando las aguas de mina de la Unidad Minera El COFRE.

La parte experimental de coagulación y floculación y los análisis de las diferentes aguas se han llevado a cabo en el Laboratorio Químico - U.M. TACAZA CIEMSA.

Ubicación:

Distrito : Santa Lucia  
Provincia : Lampa  
Departamento : Puno  
Dirección : Unidad Minera TACAZA

#### 3.2. MATERIALES

##### 3.2.1. Materia prima

- Agua de mina de la Unidad Minera El COFRE.

##### 3.2.2. Instrumentos de laboratorio

- Agitador magnético “jar-test”, Marca CAT M6.1 (0-1600) rpm
- Espectrofotómetro de Absorción Atómica.
- pH-metro, Marca FISHER SCIENCE EDUCATION
- Equipo de filtración, papel Filtro de 0,45µm
- Balanza analítica, Marca METTLER TOLEDO AB2 04 Max. 210g Min. 10 mg

##### 3.2.3. Materiales de Laboratorio

- Fiolas de 100 mL, Clase A

- Vasos de precipitado de 100,400,1000 MI
- Matraces Erlenmeyer de 100,250 mL
- Pipetas volumétricas (5mL,10mL, 15mL y 25 mL)
- Embudo de vidrio de vástago largo
- Espátula de acero inoxidable
- Piscetas
- Buretas
- Papel filtro

#### **3.2.4. Reactivos**

- Sulfato de aluminio
- Agua destilada
- Reactivo MPP50

### **3.3. METODO EXPERIMENTAL**

#### **3.3.1. Técnicas de muestreo**

El desarrollo del estudio de investigación se realizó:

Toma de muestras de las aguas de salida de la mina.

Para los análisis químicos se colectaron un total de 8 muestras, para cada una se colectó 500 cm<sup>3</sup> en recipientes de polietileno, conservándose en refrigeración para su traslado al laboratorio.

### **3.4. DESCRIPCIÓN DETALLADA DE MÉTODOS POR OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

#### **3.4.1. Evaluar la concentración de cadmio y zinc proveniente de las aguas de mina de la minera EL COFRE**

##### **1. Caracterización inicial de las aguas de la mina EL COFRE**

Esta parte de la metodología se basó en caracterizar la muestra del agua de la mina EL COFRE, del Distrito de Paratia, Provincia de Lampa

Departamento de Puno, en los laboratorios de la Empresa Minera El COFRE, de acuerdo a la normatividad siguiente:

- Decreto Supremo N° 010-2010-MINAM010-2010-MINAM, para Descarga de efluentes líquidos de Actividades Minero – Metalúrgicas

**Tabla 10. Valores límite de las aguas destinadas a la Descarga de efluentes líquidos de Actividades Minero – Metalúrgicas**

Metal	Valor límite de agua de descarga a los ríos
Zn	Max. 1,5 mg/L
Cd	Max. 0,05 mg/L

Fuente: D.S. N° 010-2010-MINAM010-2010-MINAM. Descarga de efluentes líquidos de Actividades Minero – Metalúrgicas

**2. Análisis químico de las aguas de la mina EL COFRE para el zinc (Zn) y cadmio (Cd).**

De acuerdo al análisis espectroscópico efectuado en las aguas de la mina EL COFRE, la cantidad de zinc y cadmio superan los límites máximos permisibles para el agua de descarga al río.

**Tabla 11. Análisis químico del agua de la Mina**

pH	Análisis de las aguas de la Mina EL COFRE	
	Promedio de 12 muestras de Zn (mg/L)	Promedio de 12 muestras de Cd (mg/L)
6,89	110,00	2,06

Fuente: Laboratorio Químico - U.M. TACAZA CIEMSA

### **3.4.2. Determinar los parámetros del proceso de recuperación de cadmio y zinc de las aguas de mina de la minera EL COFRE, utilizando el sulfato de aluminio y el reactivo MPP50 como coagulante - floculante**

#### **1. El procedimiento experimental de precipitación consta de las siguientes fases:**

- Preparación de la muestra: en un vaso de 500 mL se vierten 200 mL de la muestra a tratar. A continuación, se añade la dosis correspondiente de coagulante y se eleva el pH hasta el valor seleccionado mediante la adición de sulfato de aluminio.
- Coagulación: se coloca el vaso en uno de los brazos del Jar-test y se agita a una velocidad de 150 rpm durante 15 minutos.
- Floculación: se modifica la velocidad de agitación a 25 rpm y se mantiene en agitación durante 12 minutos, adicionándole el reactivo MPP50.
- Sedimentación: se deja reposar el contenido del vaso durante 30 minutos en un embudo de decantación.

#### **2. 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. (Tapia N.2002)

El proceso de coagulación-floculación 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 como agente coagulante que se utilizó es el  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  y, como precipitante (floculante) el reactivo MPP50. (Tapia N.2002).

### 3. Precipitación química (coagulación-floculación)

La principal aplicación de este proceso es la recuperación de zinc y cadmio. La prueba de jarras tiene los siguientes pasos a seguir:

1. Se prepararon ocho muestras de 200 mL con el agua a analizar de la mina el COFRE en vasos de precipitados con agitación.

Se ajustó del pH, para provocar un desplazamiento del equilibrio químico que no favorezca la solubilidad. El pH para la precipitación del zinc y cadmio fue de 6,89.

2. Se adicionó a la muestra el polielectrolito o coagulante (sulfato de aluminio) mililitro a mililitro hasta que se observó una buena formación de coágulos (se añadió diferentes dosis del mismo de forma que las concentraciones sean 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 (mg/L), en este proceso se observa como se unen formando coágulos, que favorecen su decantación.

La agitación fue de 150 rpm durante 15 minutos.

**Tabla 12. Tratamiento de adición de coagulante**

Nº de Pruebas	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (mg/L)	pH
1	30	6,89
2	40	6,89
3	50	6,89
4	60	6,89
5	70	6,89
6	80	6,89
7	90	6,89
8	100	6,89

Fuente: Elaboración propia

Se registró esa concentración de la sustancia utilizada y se midió el pH.

1. Luego en cada uno de los vasos de precipitados del equipo de prueba de jarras, se adicionó el reactivo MPP50 como floculante, ajustando el pH de cada muestra a un pH distinto (6, 7, 8, 8,5; 9, 9,5; 10; 11).

Se redujo la velocidad de mezclado a 25 rpm y continuo el proceso de mezclado por 12 min.

2. El equipo de mezclado se apagó y esperó a que sedimente la mezcla durante 20 min.

3. Luego se filtró el contenido de los contenedores y se hizo las pruebas necesarias con el precipitante y el sobrenadante.

Las muestras se enviaron para su análisis al Laboratorio Químico - U.M. TACAZA CIEMSA

#### DIAGRAMA DE FLUJO DE LA PRUEBA DE JARRAS

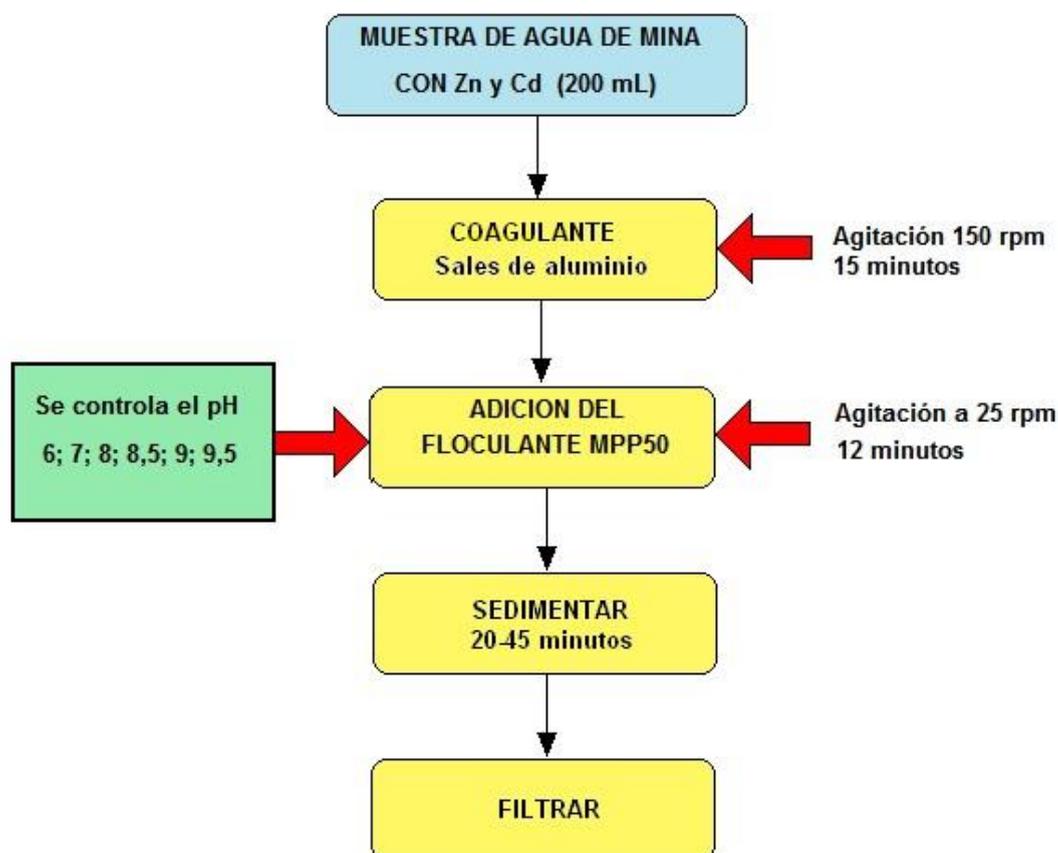


Figura 8. Diagrama de flujo de la prueba de jarras.

Fuente: Elaboración propia

**Tabla 13. Condiciones de operación en los experimentos  
de coagulación-floculación**

<b>COAGULACIÓN</b>	<b>FLOCULANTE</b>
200 mg/L $Al_2(SO_4)_3$ (10 %)	20 mg/L reactivo MPP50
Velocidad de agitación: 150 rpm	Velocidad de agitación: 25 rpm
Tiempo:15min	Tiempo:12 min

Fuente: Elaboración propia

**3.4.3. 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 cadmio y zinc.**

#### **1. Eficiencia de recuperación de metales**

La eficiencia de recuperación del hierro se calculó con la siguiente ecuación: Los cálculos se observan en el anexo N°3.

$$\% = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (15)$$

Dónde:

$C_i$ = Concentración inicial del metal en el agua

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

#### **2. Influencia de las variables velocidad de agitación, tiempo de residencia en el reactor y pH.**

##### **a. 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.

Para nuestro caso los factores serán optimizados en experimentos factoriales generales, tomándose en cuenta tres factores con dos niveles.

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.

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.

**b. Identificación de las variables de trabajo**

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 en la tabla 13:

**Tabla 14. Variables naturales-datos del diseño experimental**

SIMBOLO	NOMBRE DE LOS FACTORES	UNIDAD	X mín. (-)	X máx. (+)
X <sub>1</sub>	velocidad de agitación	Rpm	20	150
X <sub>2</sub>	tiempo de mezcla	Minutos	10	20
X <sub>3</sub>	pH.	Escalar	6	11

Fuente: Elaboración propia

**c. 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 2<sup>3</sup> 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
X <sub>1</sub> , X <sub>2</sub> , X <sub>3</sub>	= Variables codificadas de entrada de pH, velocidad y tiempo.
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> , X <sub>1</sub> X <sub>3</sub> , X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> , X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	= Interacciones entre las tres variables principales

Primero se halló los valores de  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  en función a las variables de entrada del proceso y luego los valores  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  ....  $B_7$  (estimadores de los coeficientes de regresión) en función a la variable respuesta Rendimiento de extracción  $Y$ .

#### d. Rendimiento de recuperación de metales (Zn y Cd)

La variable respuesta del diseño factorial se cuantifica en el porcentaje de rendimiento de zinc y cadmio recuperado (ver resultados en anexo 4), el cual se determinó de la siguiente manera:

$$\% \text{ RENDIMIENTO} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100$$

Dónde:

%R = Rendimiento de Zn y Cd

$W_1$  = Peso inicial de Zn y Cd

$W_2$  = Peso de Zn y Cd recuperado

**Tabla 15. Cálculo del % de rendimiento para el diseño factorial para el Zn**

N° DE PRUEBA	$W_1$ (mg)	$W_2$ (mg)	RENDIMIENTO %
1	110,00	1,66	98,49
2	110,00	1,69	98,46
3	110,00	1,72	98,43
4	110,00	1,75	98,40
5	110,00	1,77	98,39
6	110,00	1,80	98,65
7	110,00	1,74	98,41
8	110,00	1,70	98,45

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.

**Tabla 16. Cálculo % de rendimiento para el diseño factorial para el Cd.**

N° DE PRUEBA	W <sub>1</sub> (mg)	W <sub>2</sub> (mg)	RENDIMIENTO %
1	206	0,05	95,31
2	2,06	0,065	95,63
3	2,06	0,071	95,77
4	2,06	0,079	96,01
5	2,06	0,082	96,16
6	2,06	0,087	96,55
7	2,06	0,09	96,84
8	2,06	0,08	96,11

**e. 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 2<sup>3</sup> se tiene 8 pruebas experimentales.

**Tabla 17. Matriz de diseño factorial 2<sup>3</sup> =8 para el Zn**

N° DE PRUEBA	DISEÑO	COMBINACION DE NIVELES			VARIABLE RESPUESTA (RENDIMIENTO %) "Y"
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	
1	1	20	10	6	98,49
2	a	150	10	6	98,46
3	b	20	20	6	98,43
4	ab	150	20	6	98,4
5	c	20	10	11	98,39
6	ac	150	10	11	98,65
7	bc	20	20	11	98,41
8	abc	150	20	11	98,45

Con los valores de la tabla 17 determinamos el número de pruebas experimentales a realizar (combinando los valores máximo y mínimo de tres factores establecidos). Para un diseño  $2^3$  se tiene 8 pruebas experimentales.

Diseño que cumple la condición de ortogonalidad en tanto la sumatoria de sus vectores  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  de su producto es cero. (Montgomery 1996).

Los resultados y cálculos se ver en el anexo 2 y 3.

**Tabla 18. Matriz de diseño factorial  $2^3 = 8$  para el Cd**

N° DE PRUEBA	DISEÑO	COMBINACION DE NIVELES			VARIABLE RESPUESTA (RENDIMIENTO %) "Y"
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	
1	1	20	10	6	95,31
2	a	150	10	6	95,63
3	b	20	20	6	95,77
4	ab	150	20	6	96,01
5	c	20	10	11	96,16
6	ac	150	10	11	96,55
7	bc	20	20	11	96,84
8	abc	150	20	11	97,08

## IV. RESULTADOS Y DISCUSION

### 4.1. RESULTADOS

#### 4.1.1. Evaluar la concentración de cadmio y zinc proveniente de las aguas de mina de la minera EL COFRE

- **Caracterización inicial de las aguas de la mina EL COFRE**

Esta parte de la metodología se basó en caracterizar la muestra del agua de la mina EL COFRE, del Distrito de Paratia, Provincia de Lampa Departamento de Puno, en los laboratorios de la Empresa Minera EL COFRE, de acuerdo al análisis espectroscópico y a la normatividad siguiente:

**Tabla 19. Resultado de las pruebas de recuperación de Zn y Cd en las muestras de aguas de la Mina EL COFRE**

Parámetro (mg/L)	Aguas de la mina EL COFRE		% remoción
	Valor inicial, promedio de 12 muestras	Valor final promedio de 12 muestras	
<b>Zinc</b>	110,00	1,80	<b>98,36</b>
<b>Cadmio</b>	2,06	0,09	<b>95,63</b>
<b>pH</b>	6.89	8,90	

Fuente: Laboratorio Químico - U.M. TACAZA CIEMSA

Tabla 20. Zinc y cadmio recuperado de la muestra tratada

% recuperación de Zn de aguas de la mina EL COFRE	% recuperación de Cd de aguas de la mina EL COFRE
98.39	95.31
98.40	95.63
98.43	95.77
98.44	96.01
98.55	96.16
98.65	96.55
98.41	96.84
98.45	96.11

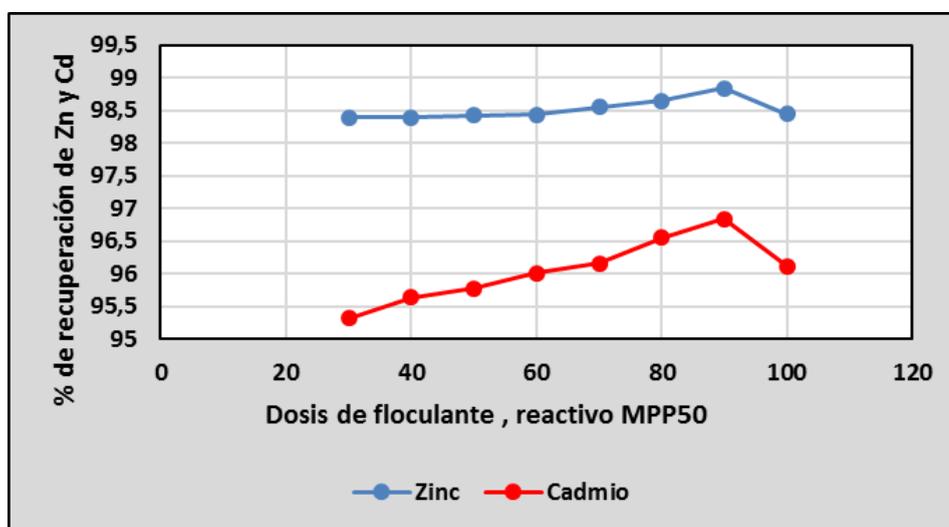


Figura 9. Recuperación de Zn y Cd con reactivo MPP50

#### 4.1.2. Determinar los parámetros del proceso de recuperación de cadmio y zinc de las aguas de mina de la minera EL COFRE, utilizando el sulfato de aluminio y el reactivo MPP50 como coagulante - floculante

El proceso de coagulación depende de una serie de características físico- químicas del Zn y Cd, muy especialmente del pH.

El pH junto con la dosis de coagulante, son los factores que más influyen de cuantos intervienen 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 un aumento automático del pH, tanto más alta sea la dosis del coagulante, y en mayor sea la alcalinidad del agua.

Con objeto de establecer la influencia que el pH ejerce en el proceso de coagulación del zinc y cadmio de las aguas de la mina EL COFRE, se efectuó el modelo matemático por experimentación y estadística, Según se observa en los anexos 2 y 3, el pH 8,9 conlleva para las aguas de la mina EL COFRE una velocidad de eliminación del zinc a 150 rpm, tiempo de 20 min con un  $R^2 = 97,18\%$  y .para el cadmio un pH de 8;90, 150 rpm, tiempo de 20 min con un  $R^2 = 99,05\%$ .

**Tabla 21. Concentración de zinc remanente de la muestra**

#### Tratada con reactivo MPP50

Nº DE PRUEBA	Dosis (mg/L)	Concentración de Zn	RENDIMIENTO %
1	20	1,66	98,39
2	30	1,69	98,40
3	40	1,72	98,43
4	50	1,75	98,44
5	60	1,77	98,55
6	80	1,80	98,65
7	90	1,74	98,41
8	100	1,70	98,45

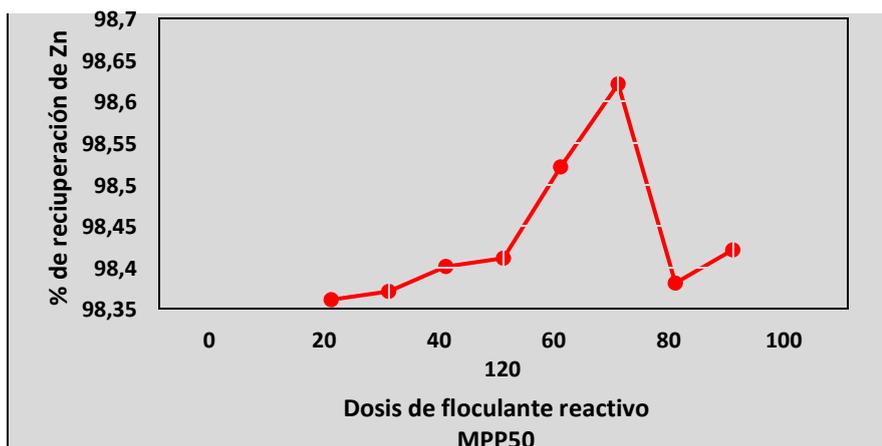


Figura 10. Eficiencia de recuperación de Zn con reactivo MPP50  
Fuente: Elaboración propia

**Tabla 22. Concentración de cadmio remanente de la Muestra tratada con reactivo MPP50**

N° DE PRUEBA	Dosis (mg/L)	Concentración de Cd	RENDIMIENTO %
1	20	0,050	95,31
2	30	0,065	95,63
3	40	0,071	95,77
4	50	0,079	96,01
5	60	0,082	96,16
6	80	0,087	96,55
7	90	0,090	96,84
8	100	0,080	96,11

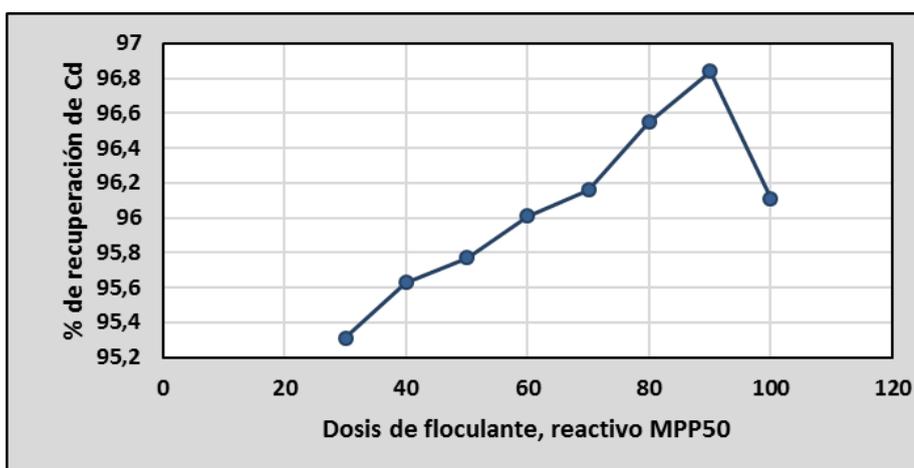


Figura 10. Eficiencia de recuperación de Cd con reactivo MPP50  
Fuente: Elaboración propia

La figura 9 y 10 muestran el porcentaje de recuperación de zinc y cadmio respectivamente, luego del proceso de coagulación y floculación utilizando sulfato de aluminio como coagulante y reactivo MPP50 como floculante, alcanzando un máximo de recuperación de 95.11 % para una dosis de coagulante de 120 mg/L, lo cual corresponde a una recuperación de 42,79 mg/L.

**4.1.3. 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 cadmio y zinc.**

#### 1. Eficiencia de recuperación de metales

La eficiencia de recuperación del zinc y cadmio se calcularon con los siguientes valores:

**Tabla 23. Valores de eficiencia de recuperación de zinc con**

#### **Reactivo MPP50**

N° de muestras	pH	Eficiencia de recuperación de zinc (%)
1	6,0	98,39
2	7,0	98,40
3	8,0	98,43
4	8,5	98,44
5	9,0	98,55
6	<b>9,5</b>	<b>98,65</b>
7	10,0	98,41
8	11,0	98,45

Fuente: Elaboración propia

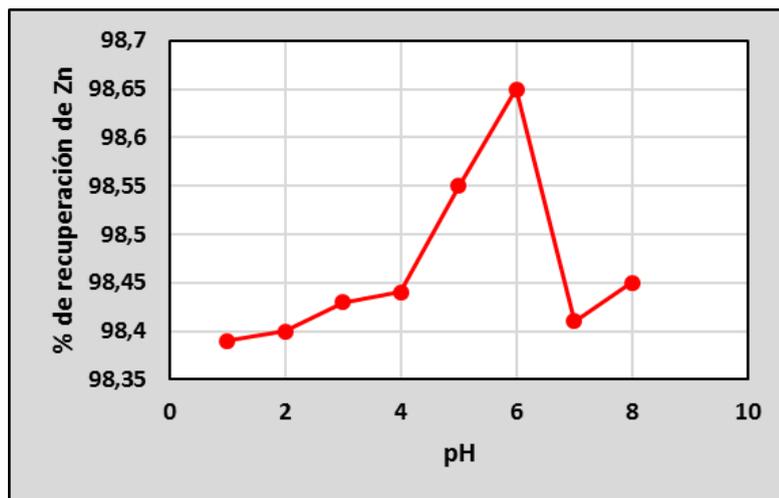


Figura 11. Eficiencia de recuperación de zinc con reactivo MPP50

El porcentaje de recuperación de zinc a través del método experimental de coagulación-floculación es del 98,65 %

**Tabla 24. Valores de eficiencia de recuperación de cadmio con Reactivo MPP50**

N° de muestras	pH	Eficiencia de recuperación de cadmio (%)
1	6	95,31
2	7	95,63
3	8	95,77
4	8,5	96,01
5	9	96,16
6	9,5	96,55
7	<b>10</b>	<b>96,84</b>
8	11	96,11

Fuente: Elaboración propia

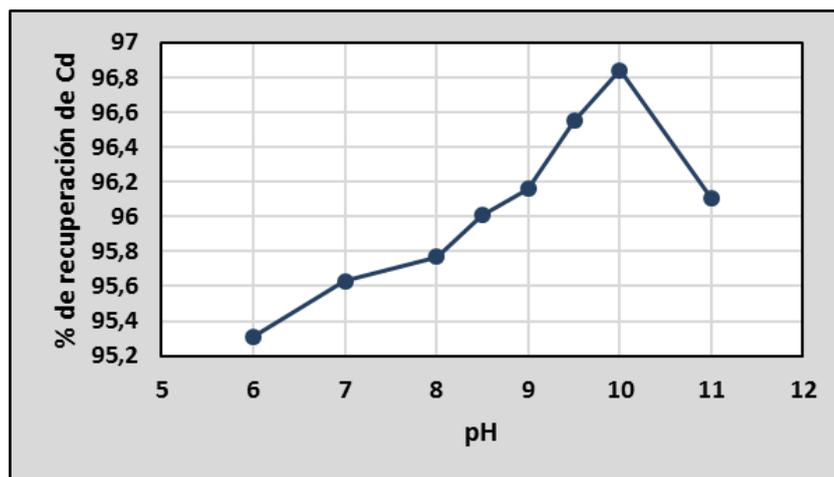


Figura 12. Eficiencia de recuperación de cadmio con reactivo MPP50

El porcentaje de recuperación de cadmio a través del método experimental de coagulación-floculación es del 96,84 %

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

Una adecuada agitación es necesaria tanto en el momento de dosificación del agente coagulante como en el proceso de formación y engorde del flóculo. En el proceso de recuperación del zinc y cadmio se estudiaron la influencia de la velocidad de agitación. En ambos casos se fijaron las siguientes condiciones: tiempo de mezcla 10 a 20 minutos y dosis de coagulante 30 a 100 mg/L, y se varió la velocidad de agitación en el rango 20-150 rpm. Los resultados fueron que se eliminó el 98,65 % de zinc y 96,84 % de las aguas de la mina EL COFRE. El tiempo de formación de los flóculos es de 8.4 segundos con el MPP50 como floculante.

## 3. Determinación del modelo matemático

El proceso de coagulación depende de una serie de características físico-químicas del lixiviado y muy especialmente del pH.

El pH junto con la dosis de coagulante, son los factores que más influyen de cuantos intervienen 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 un aumento del pH, cuanto más alta sea la dosis del coagulante, mayor es la alcalinidad del agua.

Con objeto de establecer la influencia que el pH ejerce en el proceso de coagulación-floculación de las aguas de mina EL COFRE, se efectuó el modelo matemático por experimentación y estadística, Según se observa en el anexo 2 y 3, el pH 8.9 conlleva a una mayor velocidad de eliminación del zinc y cadmio (150 rpm) a un tiempo de 20 min y rendimiento de 98,65 % y 96,84 % para el zinc y cadmio respectivamente.

La ecuación de regresión generada representa a los datos experimentales que le dieron origen y describe el sistema bajo estudio.

La validez del modelo de regresión matemático queda demostrada por la similitud de los valores hallados por el modelo matemático y los resultados experimentales.

Por consiguiente, se concluye que el pH, es la variable más significativa en el proceso de eliminación del tensioactivo.

El coeficiente de correlación obtenido fue de  $R^2 = 97,90$  por ciento para el Zn y 97,90 % para el Cd, nos indica que el proceso de recuperación de los metales es correcto y la más adecuada.

Modelo matemático para el zinc

$$Y = 98.4465 + 0.00025*Velocidad + 0.00075*Tiempo - 0.0015*pH$$

Modelo matemático para el cadmio

$$Y = 93.5437 + 0.00228846*Velocidad + 0.05125*Tiempo + 0.1955*pH$$

## DISCUSION

Taty-Costodes, V.C. (2003), utilizó la rapa de uva para la eliminación del Cd en soluciones acuosas, siendo la sorción 9,49 mg/g, con una concentración inicial de 10 g/dm<sup>3</sup>.

Mientras que López (2017), en el proceso de precipitación alcalina de aguas residuales 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 son de 8,3; con un tiempo de floculación de 7 segundos y concentración de 100 ppm.

En cambio, Cosme *et al* (2017), utiliza el Huaraco (*Opuntia floccosa*) y el Coagulante sintético Policloruro de Aluminio en el proceso de coagulación-floculación para la remoción de Zn, siendo las concentraciones de los coagulantes 10; 20; 30; 40 y 50 ppm respectivamente. Las condiciones de coagulación fueron establecidas con un tiempo de 5 min y 100 RPM, para la floculación fueron con un tiempo de 20 min y 50 RPM, una vez concluidos estos procesos se realizó la sedimentación por un tiempo de 30 min.

De los resultados, el mejor tratamiento estadísticamente es el Tratamiento 7 (Policloruro de aluminio, 20 ppm), con una remoción de zinc de 88,36 %, seguido del tratamiento (*Opuntia floccosa*, 30 ppm), con una remoción de zinc de 73,41 %; llegando a la conclusión de que si existe influencia del tipo y concentración de coagulante en la remoción de zinc.

Apaza (2015), Aplicando el proceso de precipitación alcalina para la remoción de Pb y Zn, utilizando hidróxido de calcio e hidróxido de sodio, siendo los resultados más relevantes obtenidos en esta investigación se dieron a partir de las variables de operación planteados para el diseño experimental de superficie de respuestas: pH (9,77) para Ca(OH)<sub>2</sub> y (8,92) para NaOH, respecto a la velocidad de mezcla (40 rpm) para ambos hidróxidos y para la velocidad de agitación (20 minutos) para ambos hidróxidos, con estas variables se logró una eficiencia de remoción Pb (99,10%), Zn (99,50%) utilizando Ca(OH)<sub>2</sub> y Pb (98,55%), Zn (99,06%) con NaOH.

## V. CONCLUSIONES

- Para determinar la concentración del Cd y Zn, se ha efectuado la caracterización de las aguas de la mina EL COFRE ubicada en el Distrito de Paratia, Provincia de Lampa, siendo la presencia de zinc (Zn) con 110.0 mg/L y 2,06 mg/L de cadmio (Cd) respectivamente.  
Se ha demostrado que el tratamiento de recuperación del Zn y Cd por el método de coagulación-floculación, disminuye la contaminación de las aguas de mina, para luego ser vertidas al río. Luego del proceso de coagulación-floculación.  
La concentración promedio de zinc (Zn) es de 1,80 mg/L con un 98,65 % de recuperación y de cadmio (Cd) es de 0,09 mg/L con un 96,84 % de recuperación.
- Los parámetros físico-químicos evaluados en el proceso de recuperación del zinc y cadmio por el método de coagulación-floculación, son el agente precipitante para la recuperación del Zn y Cd fue el reactivo MPP50 y sulfato de aluminio  $Al_2(SO_4)_3$ , por la cantidad de iones  $H^+$  que tiene dentro de su molécula y cuya agitación debe mantenerse en continuo movimiento para poder tener una suspensión homogénea, otros parámetros son la velocidad de agitación, el tiempo de agitación de 150 rpm y el pH de 8.90, siendo el factor más importante para la recuperación del zinc es la velocidad de agitación, en cambio para la recuperación del cadmio, el factor más importante es el pH de 8.90, utilizando MPP50 como floculante respectivamente.
- La tecnología usada es el tratamiento por coagulación-floculación indica que los parámetros óptimos son la velocidad de agitación óptima de 150 rpm, un tiempo de 20 minutos a un pH de 8,9 para las aguas de la mina EL COFRE, el coeficiente de correlación obtenido fue de  $R^2 = 97,90\%$  para el zinc y 99,05 % para el cadmio, lo cual nos indica que el proceso de recuperación de Zn y Cd de las aguas de la mina EL COFRE es adecuado, obteniéndose los siguientes modelos matemáticos. El factor más importante para la recuperación del zinc es la velocidad de agitación, en

cambio para la recuperación del cadmio, el factor más importante es el pH, utilizando MPP50 como floculante respectivamente.

- Modelo matemático para el zinc

$$Y = 98.4465 + 0.00025 * \text{Velocidad} + 0.00075 * \text{Tiempo} - 0.0015 * \text{pH}$$

- Modelo matemático para el cadmio

$$Y = 93.5437 + 0.00228846 * \text{Velocidad} + 0.05125 * \text{Tiempo} + 0.1955 * \text{pH}$$

## VI. RECOMENDACIONES

Teniendo en cuenta los resultados experimentales obtenidos, y con el objetivo de mejorar y completar el tratamiento de recuperar el zinc y cadmio de las aguas de mina EL COFRE, mediante el proceso de coagulación-floculación, se efectúan las siguientes recomendaciones para trabajos futuros.

- Se hace necesario promover la utilización del proceso de coagulación- floculación para la recuperación de diferentes metales en el Departamento de Puno.
  
- Se recomienda llevar a cabo un estudio sobre la viabilidad y compatibilidad del tratamiento mediante coagulación-Floculación y efectuar estudios de la toxicidad, así como la identificación de la cantidad de otros metales presentes mayoritariamente en las diferentes minas de otras ciudades del Departamento.
  
- La Facultad de Ingeniería Química y la Universidad como institución científica y técnica deben seguir promoviendo el desarrollo de trabajos de tesis e investigación sobre tratamiento de recuperación de metales en el Departamento de Puno.

## VII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- APAZA ASQUI, DERLY WILLER (2015), “Remoción de metales plomo (Pb) y zinc (Zn) de las aguas del rio T’oro Q’ocha por precipitación alcalina en la ciudad de Juliaca”. Tesis para optar el título profesional de Ingeniero Químico. UNA-Puno.
- ARÉVALO ARANDA, CÉSAR POL (2016). Influencia de la densidad de corriente y tiempo de residencia en la reducción de arsénico de efluentes artificiales mediante el proceso de electrocoagulación. tesis para optar el grado de Maestro en gestión de riesgos ambientales y seguridad en las empresas. Universidad Nacional de Trujillo.
- CONDORI CALLUSANI, JAIME (2011). Remoción de plomo (II) y zinc de las aguas residuales de la mina San Genaro por adsorción de carbón activado del eucalipto (*eucalyptus globulus labill*). tesis para optar el Título de Ingeniero Químico. UNA-PUNO.
- COSME MARTICORENA, Oscar Luis, ZEVALLOS OSORES, Erwin Antony (2017), “Influencia del tipo y concentración de coagulante en la remoción de plomo de una solución acuosa” Tesis para optar el título profesional de Ingeniero Químico. Universidad Nacional del Centro del Perú. Huancayo.
- CORONADO R.M., MENDOZA BARRÓN J. ARAGÓN PIÑA A (2005). “*Adsorción de Cd (II) en solución acuosa sobre diferentes tipos de fibras de carbón activado*”. Universidad de Puebla, México.
- DÍAZ DÁVILA, MARÍA YANET (2017). Capacidad de Acumulación de la ortiga (*urtica urens*) para la fitorremediación de suelos contaminados con plomo en la Oroya, Tesis para obtener el Título Profesional de: Ingeniero Ambiental, Universidad César Vallejo.
- LEYVA RAMOS R., FLORES P., GUERRERO CORONADO R.M., MENDOZA BARRÓN J. ARAGÓN PIÑA A (2005). “*Adsorción de Cd (II) en solución acuosa sobre diferentes tipos de fibras de carbón activado*”. Universidad de Puebla, México.
- LOPEZ ROSELLO, GABRIEL ANDRE (2017), “Recuperación de manganeso presente en las aguas residuales proveniente de la mina Geza Minerales Asís, por coagulación y floculación” Tesis para optar el título profesional de Ingeniero Químico. UNA-Puno.

- MEDINA, L.F. (1998) "Investigando en Ingeniería" Edit. UNSA, Arequipa
- NONALAYA SOTO, CARLOS ENRIQUE (2002). Reducción de plomo y cadmio en los humos de la fundición de plomo de la Oroya, Tesis para obtener el Título de Ingeniero Metalurgista. Universidad Mayor de San Marcos.
- RESTREPO OSORNO. Sistemas simplificados de floculación. En ACODAL, *Seminario Internacional sobre Tecnología Simplificada para Potabilización del Agua*. Cali, Acodal, 2009.
- RODRÍGUEZ ALVAREZ, RUTH (2012). Recuperación de cadmio (ii) de las aguas residuales de la ciudad de puno por adsorción de carbón activado a partir del serrín de pino (*pinus sylvestris*). Tesis para optar el título de Ingeniero Químico. UNA-PUNO.
- TATY-COSTODES, V.C. (2003) "Removal of Cd (II) and Pb (II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of Pinus sylvestris". Journal of Hazardous Materials, B105, LEYVA RAMOS R., FLORES P., GUERRERO

**ANEXOS:****ANEXO 1****DECRETO SUPREMO Nº 010-2010-MINAM010-2010-MINAM Enlace****Web: EXPOSICIÓN DE MOTIVOS - PDF.**

## CONCORDANCIAS

EL PRESIDENTE DE LA REPÚBLICA:

## CONSIDERANDO:

Que, el artículo 3 de la Ley Nº 28611, Ley General del Ambiente, dispone que el Estado, a través de sus entidades y órganos correspondientes, diseña y aplica, las políticas, normas, instrumentos, incentivos y sanciones que sean necesarias para garantizar el efectivo ejercicio de los derechos y el cumplimiento de las obligaciones y responsabilidades contenidas en dicha ley;

Que, el artículo 32 de la Ley Nº 28611 modificado por el Decreto Legislativo Nº 1055, establece que la determinación del Límite Máximo Permisible - LMP, corresponde al Ministerio del Ambiente y su cumplimiento es exigible legalmente por éste y los organismos que conforman el Sistema Nacional de Gestión Ambiental;

Que, el numeral 33.4 del artículo 33 de la Ley Nº 28611 en mención dispone que, en el proceso de revisión de los parámetros de contaminación ambiental, con la finalidad de determinar nuevos niveles de calidad, se aplica el principio de la gradualidad, permitiendo ajustes progresivos a dichos niveles para las actividades en curso;

Que, el literal d) del artículo 7 del Decreto Legislativo Nº 1013, Ley de Creación, Organización y Funciones del Ministerio del Ambiente - MINAM, modificado por el Decreto Legislativo Nº 1039, establece como función específica de dicho Ministerio elaborar los ECA y LMP, de acuerdo con los planes respectivos. Deben contar con la opinión del sector correspondiente, debiendo ser aprobados mediante Decreto Supremo;

Que, mediante Resolución Ministerial Nº 011-96-EMVMM, se aprobaron los niveles máximos permisibles para efluentes líquidos minero-metalúrgicos;

Que, el conocimiento actual de las condiciones de biodisponibilidad y biotoxicidad de los elementos que contiene los efluentes líquidos descargados al ambiente por acción antrópica y la forma en la que éstos pueden afectar los ecosistemas y la salud humana, concluyen que es necesario que los LMP se actualicen para las Actividades Minero-Metalúrgicas, a efecto que cumplan con los objetivos de protección ambiental;

Que, el Ministerio de Energía y Minas ha remitido una propuesta de actualización de LMP para la descarga de efluentes líquidos de Actividades Minero-Metalúrgicas, la misma que fue publicada para consulta y discusión pública en el Diario Oficial El Peruano habiéndose recibido comentarios y observaciones que han sido debidamente meritados;

De conformidad con lo dispuesto en el numeral 8 del artículo 118 de la Constitución Política del Perú, y el numeral 3 del artículo 11 de la Ley N° 29158, Ley Orgánica del Poder Ejecutivo;

DECRETA:

#### **Artículo 1.- Objeto**

Aprobar los Límites Máximos Permisibles - LMP, para la descarga de efluentes líquidos de Actividades Minero - Metalúrgicas de acuerdo a los valores que se indica en el Anexo 01 que forma parte integrante del presente Decreto Supremo. (\*)

#### **Artículo 2.- Ámbito de Aplicación**

El presente Decreto Supremo es aplicable a todas las actividades minero-metalúrgicas que se desarrollen dentro del territorio nacional.

#### **Artículo 3.- Definiciones**

Para la aplicación del presente Decreto Supremo se utilizarán los siguientes términos y definiciones:

**3.1 Autoridad Competente.-** Autoridad que ejerce las funciones de evaluación y aprobación de los instrumentos de gestión ambiental de la actividad minero-metalúrgica. En el caso de la gran y mediana minería dicha Autoridad Competente es el Ministerio de Energía y Minas, mientras que para la pequeña minería y minería artesanal son los Gobiernos Regionales.

**3.2 Efluente Líquido de Actividades Minero - Metalúrgicas.-** Es cualquier flujo regular o estacional de sustancia líquida descargada a los cuerpos receptores, que proviene de:

- a) Cualquier labor, excavación o movimiento de tierras efectuado en el terreno cuyo propósito es el desarrollo de actividades mineras o actividades conexas, incluyendo exploración, explotación, beneficio, transporte y cierre de minas, así como campamentos, sistemas de abastecimiento de agua o energía, talleres, almacenes, vías de acceso de uso industrial (excepto de uso público), y otros;
- b) Cualquier planta de procesamiento de minerales, incluyendo procesos de trituración, molienda, flotación, separación gravimétrica, separación magnética, amalgamación, reducción, tostación, sinterización, fundición, refinación, lixiviación, extracción por solventes, electrodeposición y otros;
- c) Cualquier sistema de tratamiento de aguas residuales asociado con actividades mineras o conexas, incluyendo plantas de tratamiento de efluentes mineros, efluentes industriales y efluentes domésticos;
- d) Cualquier depósito de residuos mineros, incluyendo depósitos de relaves, desmontes, escorias y otros;
- e) Cualquier infraestructura auxiliar relacionada con el desarrollo de actividades mineras; y,
- f) Cualquier combinación de los antes mencionados.

3.3. **Ente Fiscalizador.**- Autoridad que ejerce las funciones de fiscalización y sanción de la actividad minera-metalúrgica; para la gran y mediana minería será el Organismo de Evaluación y Fiscalización Ambiental - OEFA; y, para la pequeña minería y minería artesanal, los Gobiernos Regionales. (\*)

RECTIFICADO POR FE DE ERRATAS

3.4 **Límite Máximo Permisible (LMP).**- Medida de la concentración o del grado de elementos, sustancias o parámetros físicos, químicos y biológicos, que caracterizan al efluente líquido de actividades minero-metalúrgicas, y que al ser excedida causa o puede causar daños a la salud, al bienestar humano y al ambiente. Su cumplimiento es exigible legalmente por el Ministerio del Ambiente y los organismos que conforman el sistema de gestión ambiental.

3.5 **Límite en cualquier momento.**- Valor del parámetro que no debe ser excedido en ningún momento. Para la aplicación de sanciones por incumplimiento del límite en cualquier momento, éste deberá ser verificado por el fiscalizador o la Autoridad Competente mediante un monitoreo realizado de conformidad con el Protocolo de Monitoreo de Aguas y Efluentes.

**3.6 Límite promedio anual.-** Valor del parámetro que no debe ser excedido por el promedio aritmético de todos los resultados de los monitoreos realizados durante los últimos doce meses previos a la fecha de referencia, de conformidad con el Protocolo de Monitoreo de Aguas y Efluentes y el Programa de Monitoreo.

**3.7. Monitoreo de Efluentes Líquidos.-** Evaluación sistemática y periódica de la calidad de un efluente en un Punto de Control determinado, mediante la medición de parámetros de campo, toma de muestras y análisis de las propiedades físicas, químicas y fisicoquímicas de las mismas, de conformidad con el Protocolo de Monitoreo de Aguas y Efluentes.

**3.8. Parámetro.-** Cualquier elemento, sustancia o propiedad física, química o biológica del efluente líquido de actividades minero-metalúrgicas que define su calidad y que se encuentra regulado por el presente Decreto Supremo.

**3.9 Punto de Control de Efluentes Líquidos.-** Ubicación aprobada por la Autoridad Competente en la cual es obligatorio el cumplimiento de los Límites Máximos Permisibles.

**3.10. Programa de Monitoreo.-** Documento de cumplimiento obligatorio por el titular minero, contiene la ubicación de los puntos de control de efluentes y cuerpo receptor, los parámetros y frecuencias de monitoreo de cada punto para un determinado centro de actividades minero - metalúrgicas.

Es aprobado por la Autoridad Competente como parte de la Certificación Ambiental y puede ser modificado por ésta de oficio o a pedido de parte, a efectos de eliminar, agregar o modificar puntos de control del efluente y cuerpo receptor, parámetros o frecuencias, siempre que exista el sustento técnico apropiado. El Ente Fiscalizador podrá recomendar las modificaciones que considere apropiadas a consecuencia de las acciones de fiscalización.

El Programa de Monitoreo considerará, además de los parámetros indicados en el presente anexo, los parámetros siguientes:

- a) Caudal
- b) Conductividad eléctrica
- c) Temperatura del efluente
- d) Turbiedad

La autoridad Competente podrá disponer el monitoreo de otros parámetros que no estén regulados en el presente Decreto Supremo, cuando existan indicios razonables de riesgo a la salud humana o al ambiente.

**3.11 Protocolo de Monitoreo.-** Norma aprobada por el Ministerio de Energía y Minas en coordinación con el Ministerio del Ambiente, en la que se indican los procedimientos que se deben seguir para el monitoreo del cuerpo receptor y de efluentes líquidos de actividades minero - metalúrgicas. Sólo será considerado válido el monitoreo realizado de conformidad con este Protocolo, su cumplimiento es materia de fiscalización.

**3.12 Plan de Implementación para el Cumplimiento de los LMP.-** Documento mediante el cual el Titular Minero justifica técnicamente la necesidad de un plazo de adecuación mayor al indicado, de acuerdo al artículo 4 numeral 4.2. del presente Decreto Supremo, el cual describe las acciones e inversiones que ejecutará para garantizar el cumplimiento de los LMP. Este Plan se incorporará al correspondiente estudio ambiental y de ser el caso será parte de la actualización del plan de manejo ambiental señalada en el artículo 30 del Reglamento de la Ley N° 27446, aprobado por Decreto Supremo N° 019-2009-MINAM.

**3.13 Titular Minero.-** Es la persona natural o jurídica que ejerce la actividad minera.

#### **Artículo 4.- Cumplimiento de los LMP y plazo de adecuación**

4.1 El cumplimiento de los LMP que se aprueban por el presente dispositivo es de exigencia inmediata para las actividades minero - metalúrgicas en el territorio nacional cuyos estudios ambientales sean presentados con posterioridad a la fecha de la vigencia del presente Decreto Supremo.

4.2 Los titulares mineros que a la entrada en vigencia del presente Decreto Supremo cuenten con estudios ambientales aprobados, o se encuentren desarrollando actividades minero - metalúrgicas, deberán adecuar sus procesos, en el plazo máximo de veinte (20) meses contados a partir de la entrada en vigencia de este dispositivo, a efectos de cumplir con los LMP que se establecen. Los titulares mineros que hayan presentado sus estudios ambientales con anterioridad a la entrada en vigencia del presente Decreto Supremo y son aprobados con posterioridad a éste, computarán el plazo de adecuación a partir de la fecha de expedición de la Resolución que apruebe el Estudio Ambiental.

4.3 Sólo en los casos que requieran el diseño y puesta en operación de nueva infraestructura de tratamiento para el cumplimiento de los LMP, la Autoridad Competente podrá otorgar un plazo máximo de treinta y seis (36) meses

contados a partir de la vigencia del presente Decreto Supremo, para lo cual el Titular Minero deberá presentar un Plan de Implementación para el Cumplimiento de los LMP, que describa las acciones e inversiones que se ejecutará para garantizar el cumplimiento de los LMP y justifique técnicamente la necesidad del mayor plazo.

El Plan en mención deberá ser presentado dentro de los seis (06) meses contados a partir de la entrada en vigencia del presente dispositivo.

Mediante Resolución Ministerial, el Ministerio de Energía y Minas aprobará los criterios y procedimientos para la evaluación de los Planes de Implementación para el Cumplimiento de los LMP, así como los Términos de Referencia que determinen su contenido mínimo.

**CONCORDANCIAS: R.M.Nº 030-2011-MEM-DM (Aprueban Términos de Referencia conforme a los cuales se elaborará el Plan de Implementación para el Cumplimiento de los Límites Máximos Permisibles (LMP) para la descarga de efluentes líquidos de Actividades Minero - Metalúrgicas, así como el procedimiento de evaluación de dicho plan)**

**D.S. Nº 010-2011-MINAM (Decreto Supremo que integra los plazos para la presentación de los instrumentos de gestión ambiental de las actividades minero - metalúrgicas al ECA para agua y LMP para las descargas de efluentes líquidos de actividades minero - metalúrgicas).**

#### **Artículo 5.- Prohibición de dilución o mezcla de Efluentes**

De acuerdo con lo previsto en el artículo 113 de la Ley Nº 28611, Ley General del Ambiente, todo Titular Minero tiene el deber de minimizar sus impactos sobre las aguas naturales, para lo cual debe limitar su consumo de agua fresca a lo mínimo necesario.

No está permitido diluir el efluente líquido con agua fresca antes de su descarga a los cuerpos receptores con la finalidad de cumplir con los LMP establecidos en el artículo 1 del presente Decreto Supremo.

Asimismo, no está permitida la mezcla de efluentes líquidos domésticos e industriales, a menos que la ingeniería propuesta para el tratamiento o manejo de aguas, así lo exija, lo cual deberá ser justificado técnicamente por el Titular Minero y aprobado por la autoridad Competente.

#### **Artículo 6.- Resultados del monitoreo**

La Dirección General de Asuntos Ambientales Mineros del Ministerio de Energía y Minas, es responsable de la administración de la base de datos de monitoreo de efluentes líquidos y calidad de agua de todas las actividades minero - metalúrgicas; los titulares mineros están obligados a reportar a dicha Dirección General los resultados del monitoreo realizado. Asimismo, el Ente Fiscalizador deberá remitir a la citada Dirección General los resultados del monitoreo realizado como parte de sus actividades de fiscalización.

La Dirección General de Asuntos Ambientales Mineros garantizará el acceso oportuno y eficiente a la base de datos al Ente Fiscalizador. Asimismo, deberá elaborar dentro de los primeros sesenta (60) días calendario de cada año, un informe estadístico a partir de los datos de monitoreo reportados por los titulares mineros durante el año anterior, el cual será remitido al Ministerio del Ambiente.

#### **Artículo 7.- Fiscalización y Sanción**

La fiscalización y sanción por el incumplimiento de los LMP aprobados en el presente Decreto Supremo, así como de la ejecución del Plan de Implementación para el Cumplimiento de los LMP está a cargo del Ente Fiscalizador; quien en el desarrollo de sus funciones, recurrirá, entre otros, a la base de datos de monitoreo ambiental administrada por la Dirección General de Asuntos Ambientales Mineros del Ministerio de Energía y Minas.

#### **Artículo 8.- Coordinación interinstitucional**

Si en el ejercicio de su función de fiscalización, supervisión y/o vigilancia, alguna autoridad toma conocimiento de la ocurrencia de alguna infracción ambiental relacionada al incumplimiento de los LMP aprobados por el presente dispositivo, y cuya sanción no es de su competencia, deberá informar al Ente Fiscalizador correspondiente o a la autoridad competente, adjuntando la documentación correspondiente.

#### **Artículo 9.- Regímenes de Excepción**

De manera excepcional, la Autoridad Competente podrá exigir el cumplimiento de límites de descarga más rigurosos a los aprobados por el presente Decreto Supremo, cuando de la evaluación del correspondiente instrumento de gestión ambiental se concluya que la implementación de la actividad implicaría el incumplimiento del respectivo Estándar de Calidad Ambiental - ECA.

#### **Artículo 10.- Refrendo**

El presente Decreto Supremo será refrendado por el Ministro del Ambiente y por el Ministro de Energía y Minas.

### **DISPOSICIONES COMPLEMENTARIAS FINALES**

**Primera.-** El Ministerio de Energía y Minas, en coordinación con el Ministerio del Ambiente aprobará el Protocolo de Monitoreo de Aguas y Efluentes Líquidos en un plazo no mayor de doscientos cincuenta (250) días calendario contados a partir de su entrada en vigencia del presente Decreto Supremo.

**Segunda.-** En el plazo máximo de sesenta (60) días calendario contados a partir de la entrada en vigencia del presente Decreto Supremo, el Ministerio de Energía y Minas aprobará los Términos de Referencia conforme a los cuales deba elaborarse el Plan de Implementación para el Cumplimiento de los LMP, así como el procedimiento de evaluación de dichos planes.

**Tercera.-** En el plazo de dos (02) años contados a partir de la entrada en vigencia del presente Decreto Supremo, el Ministerio del Ambiente en coordinación con el Ministerio de Energía y Minas evaluará la necesidad de establecer nuevos LMP para los siguientes parámetros:

- Nitrógeno amoniacal
- Nitrógeno como nitratos
- Demanda Química de Oxígeno
- Aluminio
- Antimonio
- Manganeso
- Molibdeno
- Níquel
- Fenol
- Radio 226
- Selenio
- Sulfatos

Para tal efecto, el Ministerio de Energía y Minas dispondrá la modificación de los Programas de Monitoreo de las actividades mineras en curso de modo que se incluyan los parámetros aquí mencionados.

**CONCORDANCIAS: R.M.º 030-2011-MEM-DM (Aprueban Términos de Referencia conforme a los cuales se elaborará el Plan de Implementación**

para el Cumplimiento de los Límites Máximos Permisibles (LMP) para la descarga de efluentes líquidos de Actividades Minero - Metalúrgicas, así como el procedimiento de evaluación de dicho plan)

**DISPOSICIÓN COMPLEMENTARIA TRANSITORIA**

**Única.-** Hasta la aprobación del Protocolo de Monitoreo de Aguas y Efluentes Líquidos se aplicará supletoriamente, el Protocolo de Monitoreo de Calidad de Agua, aprobado por Resolución Directoral N° 004-94-EM/DGAA.

**DISPOSICIÓN COMPLEMENTARIA DEROGATORIA**

**Única.-** Deróguese la Resolución Ministerial N° 011-96-EM/VMM, salvo los artículos 7; 9, 10, 11 y 12, así como los Anexos 03, 04, 05 y 06, los cuales mantienen su vigencia hasta la aprobación y entrada en vigencia del Protocolo de Monitoreo de Aguas y Efluentes Líquidos.

Dado en la Casa de Gobierno, en Lima, a los veinte días del mes de agosto del año dos mil diez.

ALAN GARCÍA PÉREZ

Presidente Constitucional de la República

ANTONIO JOSÉ BRACK

Egg Ministro del Ambiente

PEDRO SÁNCHEZ GAMARRA

Ministro de Energía y Minas

**ANEXO 01  
LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES  
PARA LA DESCARGA DE EFLUENTES LÍQUIDOS DE  
ACTIVIDADES MINERO – METALÚRGICAS**

Parámetro	Unidad	Límite cualquier	en	Límite para el Promedio anual
pH	6 - 9		6 - 9	
Sólidos Totales en Suspensión	mg/L	50		25
Aceites y Grasas	mg/L	20		16
Cianuro Total	mg/L	1		0,8
Arsénico Total	mg/L	0,1		0,08
Cadmio Total	mg/L	0,05		0,04
Cromo Hexavalente(*)	mg/L	0,1		0,08
Cobre Total	mg/L	0,5		0,4

**ANEXO 2**

**ANALISIS ESTADISTICO PARA EL ZINC**

**Efectos estimados para Y**

Efecto	Estimado	Error Estd.	V.I.F.
promedio	98.4662	0.00125	
A:Velocidad	0.0325	0.0025	1.0
B:Tiempo	0.0075	0.0025	1.0
C:pH	-0.0075	0.0025	1.0

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.

**Análisis de Varianza para Y**

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Velocidad	0.0021125	1	0.0021125	169.00	0.0002
B:Tiempo	0.0001125	1	0.0001125	9.00	0.0399
C:pH	0.0001125	1	0.0001125	9.00	0.0399
Error total	0.00005	4	0.0000125		
Total (corr.)	0.0023875	7			

R-cuadrada = 97.9058 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 96.3351 por ciento

Error estándar del est. = 0.00353553

Error absoluto medio = 0.001875

Estadístico Durbin-Watson = 2.625 (P=0.7876)

Autocorrelación residual de Lag 1 = -0.375

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, 3 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 97.9058% de la variabilidad en Y. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 96.3351%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 0.00353553. El error medio absoluto (MAE) de 0.001875 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si haya alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo. Puesto que el valor-P es mayor que 5.0%, no hay indicación de autocorrelación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5.0%.

#### Coefficiente de regresión para Y

Coefficiente	Estimado
constante	98.4465
A:Velocidad	0.00025
B:Tiempo	0.00075
C:pH	-0.0015

Esta ventana despliega la ecuación de regresión que se ha ajustado a los datos. La ecuación del modelo ajustado es

$$Y = 98.4465 + 0.00025 * \text{Velocidad} + 0.00075 * \text{Tiempo} - 0.0015 * \text{pH}$$

En donde los valores de las variables están especificados en sus unidades originales.

**Optimizar Respuesta**

Meta: maximizar Y

Valor óptimo = 98.49

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Velocidad	20.0	150.0	150.0
Tiempo	10.0	20.0	20.0
pH	6.0	11.0	8.9

Esta tabla muestra la combinación de los niveles de los factores, la cual maximiza Y sobre la región indicada.

**Efectos estimados para Y**

Efecto	Estimado	Error Estd.	V.I.F.
promedio	98.4662	0.00125	
A:Velocidad	0.0325	0.0025	1.0
B:Tiempo	0.0075	0.0025	1.0
C:pH	-0.0075	0.0025	1.0

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.

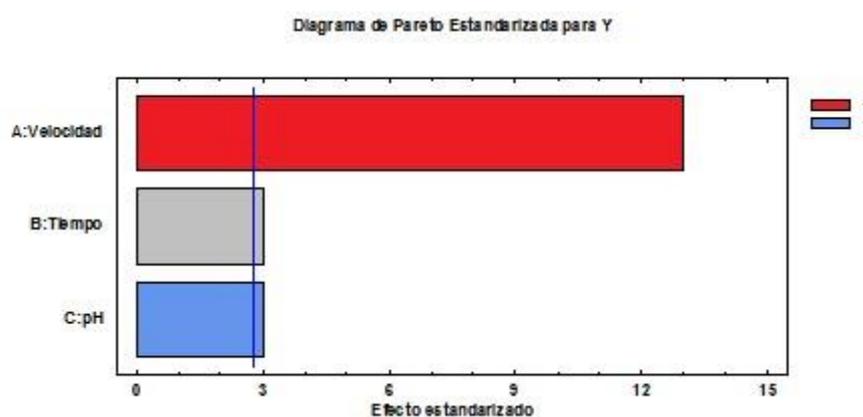
**Resultados Estimados para Y**

	Observados	Ajustados	Inferior 95.0%	Superior 95.0%
Fila	Valores	Valores	para Media	para Media
1	98.4525	98.45	98.4431	98.4569
2	98.4775	98.4825	98.4756	98.4894
3	98.4575	98.4575	98.4506	98.4644
4	98.4925	98.49	98.4831	98.4969
5	98.4425	98.4425	98.4356	98.4494
6	98.4775	98.475	98.4681	98.4819
7	98.4475	98.45	98.4431	98.4569
8	98.4825	98.4825	98.4756	98.4894

Esta tabla contiene información acerca de los valores de Y generados usando el modelo ajustado. La tabla incluye:

- (1) los valores observados de Y
- (2) el valor predicho de Y usando el modelo ajustado
- (3) intervalos de confianza del 95.0% para la respuesta media

Cada ítem corresponde a los valores de los factores experimentales en una fila específica de su archivo de datos. Para generar pronósticos para las combinaciones adicionales de los factores, agregue filas al final su archivo de datos.



**Figura 20. Pareto estandarizado para Y**

Esta figura ha sido elaborada en base a los datos de la tabla 14, la cual muestra cada uno de los efectos estimados e interacciones, entre las variables, pH, tiempo y velocidad, la más significativa para la variables respuesta es la velocidad, cualquier cambio en ésta afecta a la variable respuesta Y en mayor grado.

La línea azul indica el margen sobre el que varía el sistema

Los colores indican cuán representativos son las variables y sus combinaciones. No hay indicios de correlación de serie en los residuos



Figura 21. Efectos principales para Y

En la figura 21 se puede visualizar que no existe interacción entre los factores, por lo que estas variables son independientes lo que corresponde a la superficie respuesta, nos indica que la pendiente correspondiente a las variables velocidad y tiempo son positivas, el pH que es negativa.

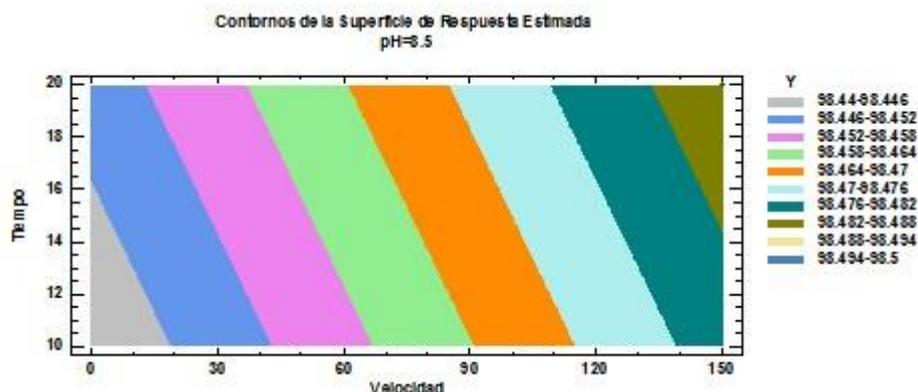


Figura 22. Contornos de Superficie de la Respuesta Estimada

Visualizando el grafico (isolineas), podemos interpretar lo siguiente: El valor óptimo para el tiempo es 20 minutos y que está a una velocidad de 100 rpm y un pH de 9.5.

Esta ventana muestra la ruta ascendente. Este Indica localizaciones buenas para ejecutar experimentos adicionales si su objetivo es aumentar o disminuir el Rendimiento.

**ANEXO 3**

**ANALISIS ESTADISTICO PARA EL CADMIO**

**Efectos estimados para Y**

Efecto	Estimado	Error Estd.	V.I.F.
promedio	96.1688	0.0279229	
A:Velocidd	0.2975	0.0558458	1.0
B:Tiempo	0.5125	0.0558458	1.0
C:pH	0.9775	0.0558458	1.0

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.

**Análisis de Varianza para Y**

Fuente	Suma Cuadrados	de GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Velocidd	0.177012	1	0.177012	28.38	0.0060
B:Tiempo	0.525312	1	0.525312	84.22	0.0008
C:pH	1.91101	1	1.91101	306.37	0.0001
Error total	0.02495	4	0.0062375		
Total (corr.)	2.63829	7			

R-cuadrada = 99.0543 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 98.345 por ciento

Error estándar del est. = 0.0789778

Error absoluto medio = 0.04625

Estadístico Durbin-Watson = 1.09143 (P=0.0419)

Autocorrelación residual de Lag 1 = 0.423597

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, 3 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 99.0543% de la variabilidad en Y. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 98.345%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 0.0789778. El error medio absoluto (MAE) de 0.04625 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin- Watson (DW) prueba los residuos para determinar si haya alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo. Debido a que el valor-P es menor que 5.0%, hay una indicación de posible correlación serial al nivel de significancia del 5.0%.

Al utilizar el estadístico Statgraphics Centurión XVI, en el diseño de superficie de respuesta con 3 variables, se ha utilizado el DISEÑO ESPECIFICADO POR EL USUARIO, el cual no requiere para el análisis de varianza replicas en el punto central por ser un diseño ortogonal.

**Coefficiente de regresión para Y**

Coefficiente	Estimado
constante	93.5437
A:Velocidd	0.00228846
B:Tiempo	0.05125
C:pH	0.1955

Esta ventana despliega la ecuación de regresión que se ha ajustado a los datos. La ecuación del modelo ajustado es

$$Y = 93.5437 + 0.00228846 * \text{Velocidad} + 0.05125 * \text{Tiempo} + 0.1955 * \text{pH}$$

En donde los valores de las variables están especificados en sus unidades originales.

**Optimizar Respuesta**

Meta: maximizar Y

Valor óptimo = 97.0625

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Velocidad	20.0	150.0	150.0
Tiempo	10.0	20.0	20.0
pH	6.0	11.0	8.9

Esta tabla muestra la combinación de los niveles de los factores, la cual maximiza Y sobre la región indicada.

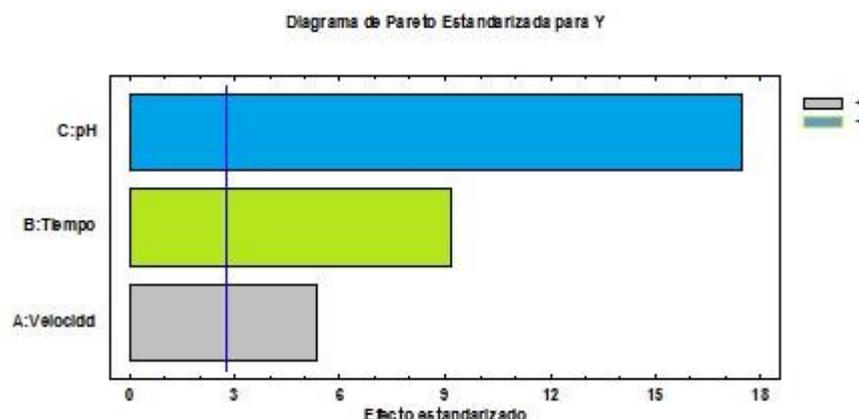
**Resultados Estimados para Y**

	Observados	Ajustados	Inferior 95.0%	Superior 95.0%
<i>Fila</i>	<i>Valores</i>	<i>Valores</i>	<i>para Media</i>	<i>para Media</i>
1	95.31	95.275	95.1199	95.4301
2	95.63	95.5725	95.4174	95.7276
3	95.77	95.7875	95.6324	95.9426
4	96.01	96.085	95.9299	96.2401
5	96.16	96.2525	96.0974	96.4076
6	96.55	96.55	96.3949	96.7051
7	96.84	96.765	96.6099	96.9201
8	97.08	97.0625	96.9074	97.2176

Esta tabla contiene información acerca de los valores de Y generados usando el modelo ajustado. La tabla incluye:

- (1) los valores observados de Y (si alguno)
- (2) el valor predicho de Y usando el modelo ajustado
- (3) intervalos de confianza del 95.0% para la respuesta media

Cada ítem corresponde a los valores de los factores experimentales en una fila específica de su archivo de datos. Para generar pronósticos para las combinaciones adicionales de los factores, agregue filas al final su archivo de datos. En cada nueva fila, introduzca valores para los factores experimentales pero deje vacía la celda para la respuesta.

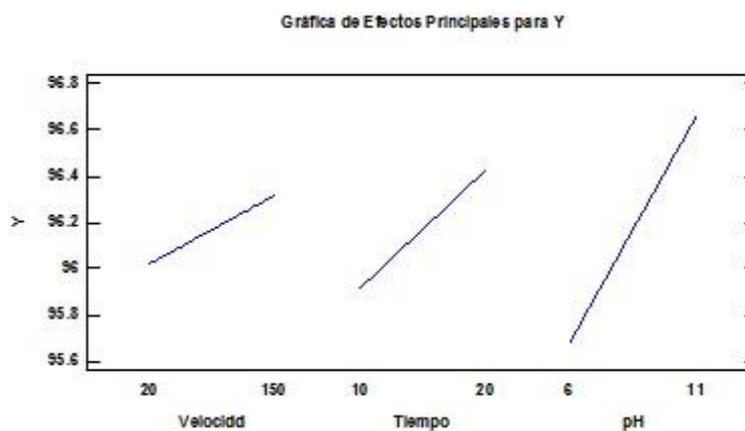


**Figura 23. Pareto estandarizado para Y**

Esta figura ha sido elaborada en base a los datos de la tabla 14, la cual muestra cada uno de los efectos estimados e interacciones, entre las variables, pH, tiempo y velocidad, la más significativa para la variables respuesta es el pH, cualquier cambio en ésta afecta a la variable respuesta **Y** en mayor grado.

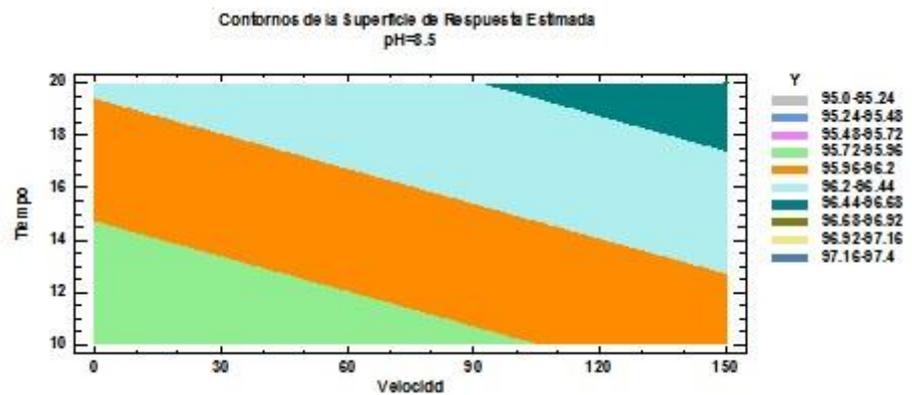
La línea azul indica el margen sobre el que varía el sistema

Los colores indican cuan representativos son las variables y sus combinaciones. No hay indicios de correlación de serie en los residuos



**Figura 24. Efectos principales para Y**

En la figura 24 se puede visualizar que no existe interacción entre los factores, por lo que estas variables son independientes lo que corresponde a la superficie respuesta, nos indica que la pendiente correspondiente a las variables todas son positivas.



**Figura 25. Contornos de Superficie de la Respuesta Estimada**

Visualizando el grafico (isolineas), podemos interpretar lo siguiente:

El valor óptimo para el tiempo es 20 minutos y que está a una velocidad de

100 rpm y un pH de 9,5.

Esta ventana muestra la ruta ascendente. Este Indica localizaciones buenas para ejecutar experimentos adicionales si su objetivo es aumentar o disminuir el Rendimiento.

## ANEXO 4.

## TABLAS CORRESPONDIENTES A LOS CALCULOS DE LA METODOLOGIA DE INVESTIGACION

## ➤ EFICIENCIA DE RECUPERACION DEL ZINC

La eficiencia de recuperación del zinc se calculó con la siguiente

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

Dónde:

C<sub>i</sub>= concentración inicial del metal en el agua

C<sub>f</sub>= concentración final del metal en el agua después de la precipitación alcalina

Ejemplo:6

Concentración inicial del zinc = 110,0 mg/L

Concentración final según Tabla 21 tratado con reactivo MPP50

Concentración final de Zn (mg/L)	% recuperación de Zn
110	98,49
110	98,46
110	98,43
110	98,40
110	98,39
110	98,65
110	98,41
110	98,45

$$1. \% = \frac{110-1,66}{110} \times 100 = 98,49$$

$$2. \% = \frac{110-1,69}{110} \times 100 = 98,46$$

$$3. \% = \frac{110-1,72}{110} \times 100 = 98,43$$

$$4. \% = \frac{110-1,75}{110} \times 100 = 98,40$$

$$5. \% = \frac{110-1,77}{110} \times 100 = 98,39$$

$$6. \% = \frac{110-1,80}{110} \times 100 = 98,65$$

$$7. \% = \frac{110-1,74}{110} \times 100 = 98,41$$

$$8. \% = \frac{110-1,70}{110} \times 100 = 98,45$$

9.

Concentración inicial del cadmio = 2,06 mg/L

Concentración final según Tabla 22 tratado con reactivo MPP50

Concentración final de Cd (mg/L)	% recuperación de Cd
2,06	95,31
2,06	95,63
2,06	95,77
2,06	96,01
2,06	96,16
2,06	96,55
2,06	96,84
2,06	96,11

$$1. \% = \frac{2,06-0,05}{2,06} \times 100 = 95,31$$

$$2. \% = \frac{2,06-0,065}{2,06} \times 100 = 95,63$$

$$3. \% = \frac{2,06-0,071}{2,06} \times 100 = 95,77$$

$$4. \% = \frac{2,06-0,079}{2,06} \times 100 = 96,01$$

$$5. \% = \frac{2,06-0,082}{2,06} \times 100 = 96,16$$

$$6. \% = \frac{2,06-0,087}{2,06} \times 100 = 96,55$$

$$7. \% = \frac{2,06-0,09}{2,06} \times 100 = 96,84$$

$$8. \% = \frac{2,06-0,08}{2,06} \times 100 = 96,11$$

ANEXO 5

FOTOGRAFÍAS DE LAS INSTALACIONES DE LA EMPRESA MINERA EL COFRE



Foto 1. Salida del agua de mina



Foto 2. Planta de tratamiento de efluentes



Foto 3. Ubicación de pozas de agua



Foto 4. Lodos sedimentados



Foto 5. Lodos sedimentados



Foto 6. Equipo de absorción atómica



Foto 7. Análisis en equipo de absorción



Foto 9. Floculados



Foto 10. Estándares para la curva de calibración

**ANEXO 6**  
**CERTIFICADOS DE ANALISIS**

**CIEMSA**  
CONSORCIO INGS. EJECUTORES MINEROS S.A.

R.U.C.: 20101250572  
CALLE EL SAUCE N° 195 - URBANIZACIÓN EL SAUCE DE LA RINCONADA - LA MOLINA - LIMA  
TELÉFONOS: 711-9787 / 710-9279

---

**LABORATORIO QUÍMICO – U. M. TACAZA**  
**CIEMSA**

**INFORME DE ENSAYO**  
**N° DE INFORME: 1**

---

Nombre del Cliente	: Sebastián Ramiro Vilca Cabana
Dirección del Cliente	: Av. Arequipa N° 12 Paratia, Lampa-Puno
RUC	: NO CORRESPONDE
Condición del Muestreado	: POR EL CLIENTE
Descripción	: MUESTRAS DE AGUA DE MINA EL COFRE
Tamaño de la Muestra	: 200 mL
Fecha de Recepción	: 06/10/2018
Fecha de Inicio de Ensayo	: 07/10/2018
Fecha de Emisión de Informe	: 13/10/2018
Página	: 1

---

**I. ANALISIS FÍSICO – QUÍMICO:**

ANALISIS	RESULTADO
DETERMINACION DE METALES TOTALES (mg/L)	
DETERMINACIÓN DE METALES EN AGUA CON ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AAS) – MARCA GBC – MODELO SAVANTAA SIGMA	
<b>MUESTRAS INICIALES</b>	
Zinc (Zn) – agua de mina (promedio 12 muestras)	110.00 mg/L
Cadmio (Cd) – agua de mina (promedio 12 muestras)	2.06 mg/L
pH – agua de mina (promedio 12 muestras)	6.89

**OBSERVACIONES:**

- Los resultados emitidos en el presente informe se relacionan únicamente a las muestras ensayadas y no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto.  
Este documento no debe ser reproducido, sin la autorización escrita del laboratorio de Ensayo y Control de Calidad.

CIEMSA  
CONSORCIO DE INGS. EJECUTORES MINEROS S.A.

Ing. Henry R. Montalvo Toña  
JEFE DE LABORATORIO QUÍMICO  
CIP 169047

**CIEMSA**  
CONSORCIO INGS. EJECUTORES MINEROS S.A.

R.U.C.: 20101250572  
CALLE EL SAUCE N° 195 - URBANIZACIÓN EL SAUCE DE LA  
RINCONADA - LA MOLINA - LIMA  
TELÉFONOS: 711-9787 / 710-9279

LABORATORIO QUÍMICO – U. M. TACAZA  
CIEMSA

INFORME DE ENSAYO  
N° DE INFORME: 1

Nombre del Cliente : Sebastián Ramiro Vilca Cabana  
Dirección del Cliente : Av. Arequipa N° 12 Paratia, Lampa-Puno  
RUC : NO CORRESPONDE  
Condición del Muestreado : POR EL CLIENTE  
Descripción : MUESTRAS DE AGUA DE MINA EL COFRE  
Tamaño de la Muestra : 200 mL  
Fecha de Recepción : 06/10/2018  
Fecha de Inicio de Ensayo : 07/10/2018  
Fecha de Emisión de Informe : 13/10/2018  
Página : 2

II. ANALISIS FÍSICO – QUIMICO:

ANALISIS	RESULTADO
DETERMINACION DE METALES TOTALES (mg/L)	
DETERMINACIÓN DE METALES EN AGUA CON ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AAS) – MARCA GBC – MODELO SAVANTAA SIGMA	
<b>MUESTRAS FINALES</b>	
Zinc (Zn) – agua de mina (promedio 12 muestras)	1,80 mg/L
Cadmio (Cd) – agua de mina (promedio 12 muestras)	0,09 mg/L
pH – agua de mina (promedio 12 muestras)	8.90

OBSERVACIONES:

- Los resultaos emitidos en el presente informe se relacionan únicamente a las muestras ensayadas y no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto.  
Este documento no debe ser reproducido, sin la autorización escrita del laboratorio de Ensayo y Control de Calidad.

CIEMSA  
CONSORCIO DE INGS. EJECUTORES MINEROS S.A.  
  
Ing. Henry W. Mortalvo Tola  
JEFE DE LABORATORIO QUIMICO  
E11-119827

HOJA DE DATOS DE SEGURIDAD

SECCION 1: IDENTIFICACION DEL PRODUCTO Y DEL PROVEEDOR

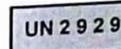
Nombre del producto : MPP-50  
 Uso : Producto para ser aplicado en el proceso tratamiento de aguas ácidas  
 Proveedor : Reactivos de Flotación de Minerales S.A.C  
 Teléfono : (511) 963-958-651  
 Fax :  
**TELEFONO DE EMERGENCIA** : 116 Cía. De Bomberos del Perú  
 105 Policía del Perú

SECCION 2: IDENTIFICACION DE LOS RIESGOS

Riesgo Principal : Líquido tóxico.  
 Barra de colores y rombo NFPA  
 Marca en etiqueta  
 Clasificación de riesgos del producto : **SALUD** 2  
**INFLAMABILIDAD** 0  
**REACTIVIDAD** 1



Rótulo de Transporte :  
 IMO CLASE :  
 6.1 Riesgo Primario  
 3.0 Riesgo Secundario



Efectos de sobre exposición : No disponible  
 Contacto con la piel : Puede causar irritación leve.  
 Contacto con los ojos : Puede causar irritación en la córnea.  
 Ingestión : Ligeramente tóxico.

SECCION 3: COMPOSICION / INGREDIENTES

INGREDIENTES PELIGROSOS COMPONENTE / No. CAS	% (w/w)	Símbolos	Riesgo frases
Ditiocarbamato / 20624-25-3	50 - 65	C	R:34-41-32
Soda caustica / 1310-73-2	50	Xn; N	R:36/38-20-50/53
metanol	10	Xn; N	

SECCION 4: MEDIDAS DE PRIMEROS AUXILIOS

Ingestión : Llamar a un médico inmediatamente si se traga. Sólo inducir vómitos bajo dirección médica. Nunca debe administrarse nada por la boca a una persona inconsciente.  
 Contacto con la piel : Eliminar la ropa y zapatos contaminados sin demora. Lavarse inmediatamente con abundante agua. No volver a usar la ropa contaminada sin limpiar. Conseguir atención médica si el dolor o la irritación persiste después de lavar o si aparecen signos y síntomas de sobre exposición. Limpie con un chorro de agua con un flujo continuo del agua por 20 minutos o hasta el material se quita.  
 Contacto con los ojos : Enjuagar inmediatamente con abundancia de agua por lo menos durante 15 minutos. Consultar a un médico si los síntomas perduran.  
 Inhalación : Retirar la víctima al aire libre. Si la respiración es difícil, dar oxígeno. Consultar a un médico si los síntomas perduran.

SECCION 5: PRECAUCION EN CASO DE INCENDIO

Agentes de extinción recomendados : Usar, polvo químico seco y/o dióxido de carbono para extinguir fuegos.