



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
ESCUELA DE POSGRADO
MAESTRÍA EN TECNOLOGÍAS DE PROTECCIÓN AMBIENTAL



TESIS

**EVALUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN DEL RIO ANANEA-SAN
ANTONIO DE PUTINA CON ARSENICO OCASIONADO POR LA MINERÍA
ARTESANAL E INFORMAL Y ALTERNATIVAS DE REMEDIACIÓN**

**PRESENTADA POR:
MARCELINO VARGAS QUEA**

**PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE:
MAGÍSTER SCIENTIAE EN TECNOLOGÍAS DE PROTECCIÓN
AMBIENTAL**

**PUNO, PERÚ
2020**



NOMBRE DEL TRABAJO

**EVALUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN D
EL RIO ANANEA-SAN ANTONIO DE PUTI
NA CON ARSENICO OCASIONADO POR L
A M**

AUTOR

MARCELINO VARGAS QUEA

RECUENTO DE PALABRAS

21027 Words

RECUENTO DE CARACTERES

116262 Characters

RECUENTO DE PÁGINAS

119 Pages

TAMAÑO DEL ARCHIVO

11.7MB

FECHA DE ENTREGA

Dec 21, 2023 5:38 AM GMT-5

FECHA DEL INFORME

Dec 21, 2023 5:41 AM GMT-5

● 12% de similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para cada base de datos

- 10% Base de datos de Internet
- Base de datos de Crossref
- 6% Base de datos de trabajos entregados
- 2% Base de datos de publicaciones
- Base de datos de contenido publicado de Crossref

● Excluir del Reporte de Similitud

- Material bibliográfico
- Material citado
- Bloques de texto excluidos manualmente
- Material citado
- Coincidencia baja (menos de 10 palabras)



UNA
PUNO

Firmado digitalmente por CHAVEZ
GUTIERREZ Esteban Rey FAU
20145496170 soft
Motivo: Soy el autor del documento
Fecha: 21.12.2023 05:47:54 -05:00

**VB CIEPG
Similitud General
10 %**



UNA
PUNO

Firmado digitalmente por LUQUE
COYLA Ruben Jared FAU
20145496170 hard
Motivo: Doy Vº Bº
Fecha: 10.01.2024 13:21:28 -05:00



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
ESCUELA DE POSGRADO
MAESTRÍA EN TECNOLOGÍAS DE PROTECCIÓN AMBIENTAL
TESIS

**EVALUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN DEL RIO ANANEA-SAN
ANTONIO DE PUTINA CON ARSENICO OCASIONADO POR LA MINERÍA
ARTESANAL E INFORMAL Y ALTERNATIVAS DE REMEDIACIÓN**



PRESENTADA POR:
MARCELINO VARGAS QUEA

PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE:
MAGISTER SCIENTAE EN TECNOLOGÍAS DE PROTECCIÓN AMBIENTAL

APROBADA POR EL JURADO SIGUIENTE:

PRESIDENTE


.....
M. Sc. GERMAN COILLO COTRADO

PRIMER MIEMBRO


.....
M. Sc. ALFREDO MAMANI CANQUI

SEGUNDO MIEMBRO


.....
Dr. HECTOR CLEMENTE HERRERA CORDOVA

ASESOR DE TESIS


.....
Dr. ESTEBAN REY CHAVEZ GUTIERREZ

Puno, 27 de enero de 2020

ÁREA: Ciencias de la ingeniería.

TEMA: Tecnologías ambientales y recursos naturales

LÍNEA: Recursos naturales y medio ambiente



DEDICATORIA

A la memoria de mi madre Justina, que desde el cielo vigila cada paso que avanzo en la vida.

A mi padre Silverio, mis hijos y hermanos por el constante apoyo moral, para mi constante superación, por ellos seguiré adquiriendo conocimiento.

A Gloria por sus consejos y apoyo constante, sin su colaboración no hubiera posible culminar.



AGRADECIMIENTOS

A nuestro padre Celestial Dios, por guiarme a lo largo de mi vida y darme fortaleza para seguir adelante hasta esta etapa de mi perfil profesional.

Un especial agradecimiento a la escuela de posgrado de la Universidad Nacional del Altiplano - Puno.

Agradecer a los docentes de la Escuela de Posgrado de la Universidad Nacional del Altiplano Puno, por sus conocimientos y orientaciones impartidas.

Mi agradecimiento al Dr. Esteban R. Chávez Gutiérrez por asesoría en la realización de esta investigación.

Y a mis seres queridos, por su comprensión y apoyo moral.



ÍNDICE GENERAL

	Pág.
DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTOS	ii
ÍNDICE GENERAL	iii
ÍNDICE DE TABLAS	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE ANEXOS	viii
RESUMEN	ix
ABSTRACT	x
INTRODUCCIÓN	1

CAPÍTULO I

REVISIÓN DE LITERATURA

1.1 Marco teórico	2
1.1.1 Arsénico	2
1.1.2 Geoquímica del arsénico	2
1.1.3 Biogeoquímica de arsénico	4
1.1.4 Fuentes de Arsénico como contaminante	4
1.1.5 Movilización de arsénico disuelto	8
1.1.6 Arsénico en solución acuosa	8
1.1.7 Mecanismo de liberación de arsénico	14
1.1.8 Regulación de la calidad de agua y estándares ambientales del suelo	14
1.1.9 Tecnologías de tratamiento de eliminación de arsénico	14
1.1.10 Tecnologías emergentes	24
1.2 Antecedentes	33

CAPÍTULO II

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

2.1 Identificación del problema	37
2.2 Enunciados del problema	38
2.3 Justificación	39
2.4 Objetivos	39
2.4.1 Objetivo general	39

iii



2.4.2 Objetivos específicos	39
2.5 Hipótesis	39
2.5.1 Hipótesis general	39
2.5.2 Hipótesis específicas	39

CAPÍTULO III

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Lugar de estudio	41
3.2 Población	41
3.3 Muestra	41
3.4 Método de investigación	42
3.4.1 Método de investigación	42
3.4.2 Diseño de investigación	42
3.5 Descripción detallada de métodos por objetivos específicos	44
3.5.1 Variables analizadas	44
3.5.2 Materiales y equipos	45
3.5.3 Remoción de arsénico por electrocoagulación.	46
3.5.4 Aplicación de prueba estadística inferencial	50

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Concentración de Arsénico en agua y sedimento	51
4.1.1 Resultado de análisis de agua y sedimentos por arsénico	52
4.1.2 Contenido de arsénico en agua y sedimento	55
4.1.3 Evaluación alternativas tecnológicas para la remediación de agua del río Ananea.	58
4.1.4 Tratamiento de precipitados de arsénico	67
4.1.5 Comparación de las tecnologías de eliminación de arsénico en el área de estudio	68
4.2 Análisis estadístico del proceso de electrocoagulación como alternativa de remediación para la recuperación del río Ananea por contaminación de arsénico	68
4.2.1 Efecto de los parámetros operativos	68
4.2.2 Análisis de varianza	69
4.2.3 Interacción de variables	71



4.2.4 Modelo de regresión	73
4.2.5 Optimización del proceso de eliminación de arsénico	74
4.2.6 Localización de punto óptimo	76
4.2.7 Estandarización del proceso de electrocoagulación	77
4.3 Discusión	77
CONCLUSIONES	79
RECOMENDACIONES	80
BIBLIOGRAFÍA	81
ANEXOS	91



ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
1. Punto de monitoreo	41
2. Matriz de variables del experimento	43
3. Matriz de diseño de eliminación de Arsénico por electrocoagulación	43
4. Matriz de diseño de eliminación de arsénico por electrocoagulación real	44
5. Operacionalización de variables	45
6. Estándar de calidad de agua-Perú.	51
7. Estándar de calidad de suelos (sedimentos)-Perú	51
8. Resultados de análisis de arsénico en aguas en el punto de monitoreo P – A	52
9. Resultados de análisis de arsénico en aguas en punto de monitoreo P-B	53
10. Resultado de análisis de arsénico en aguas en sedimentos P-A	54
11. Resultado de análisis de arsénico en aguas en sedimentos P-A	54
12. Pozas de sedimentación como esquema de eliminación	59
13. Eliminación de Arsénico en mg/l según diseño experimental	69
14. Análisis de Varianza para concentración final arsénico	70
15. Efectos estimados para la eliminación de Arsénico (mg/l)	71
16. Coeficientes de regresión para electrocoagulación	73
17. Matriz de correlación	74
18. Parámetros óptimos para la remoción de Arsénico	76



ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
1. Diagrama Eh-pH para el sistema As-H ₂ O a una temperatura 25°C y una presión 1 atmosfera	13
2. Diagrama Eh-pH para el sistema As-S-H ₂ O a una temperatura 25°C y una presión 1 atmosfera	13
3. Coagulación-Floculación	18
4. Eliminación de arsénico en procesos que usan cloruro férrico como coagulante	19
5. Coagulante que se utiliza para desestabilizar partículas finas e iones de arsénico en el agua	20
6. Oxidación por aireación y filtración a través de filtros de medios porosos	24
7. Comportamiento de arsénico en punto de monitoreo P-A	55
8. Comportamiento de arsénico en aguas punto de monitoreo P-B	56
9. Comportamiento de Arsénico en sedimentos punto de monitoreo P-A	57
10. Comportamiento de Arsénico en sedimentos punto de monitoreo P-B	57
11. Eficiencia de eliminación de arsénico	63
12. pH óptimo de FeCl ₃ como coagulante y con un pH ácido y alcalino alto	66
13. Eficiencia de la eliminación de arsénico	66
14. Gráfico de los efectos principales para la eliminación de arsénico	71
15. Diagrama de Pareto para eliminación de arsénico	72
16. Superficie de respuesta estimada	75
17. Comportamiento de Arsénico cuando varía la concentración y tiempo de residencia manteniendo constante la densidad de corriente a 4.5 A/cm ²	76
18. Gráfico de Control	77



ÍNDICE DE ANEXOS

	Pág.
Anexo 1. Pruebas de laboratorio	92

RESUMEN

Se realizó la investigación con el objetivo de determinar la concentración de arsénico en aguas y sedimentos para proponer la alternativa de remediación de agua del río Ananea, mediante la evaluación del comportamiento estacional de arsénico en los 6 meses del año 2018. Las muestras de aguas y sedimentos fueron digeridas en medio ácido y analizadas por arsénico (As), utilizando Espectrometría de Emisión Óptica Acoplada Inductivamente ICP-OES Perkin Elmer Optima 7000 (EPA 200.7 revisión 4.4). Los resultados se evaluaron comparativamente con el estándar de calidad ambiental nacionales dadas para agua y suelos y alternativas de remediación a la problemática generada por la alta concentración de arsénico. Se obtuvo como resultado la concentración de arsénico promedio en agua ubicada en la laguna Sillacunca de 0.926 mg/l, 0.527 mg/l, 0.730 mg/l; en sedimentos 117.475 mg/kg, 74.8 mg/kg, 92.50 mg/kg; en el punto de monitoreo ubicado en el río Ananea a 100 metros aguas arriba confluencia con el río Lunar de Oro, la concentración de arsénico promedio en agua es de 0.422 mg/l, 0.221 mg/l, 0.225 mg/l; en sedimentos es 56.73 mg/kg, 26.77 mg/kg, 62.5 mg/kg, ir mostrando una variación estacional (Marzo a Abril). La concentración de arsénico en la zona de la laguna Sillacunca y en la zona en el río Ananea a 100 metros aguas arriba confluencia con el río Lunar de Oro presentaron una mayor concentración a la probabilidad ($p > 0.005$). Se evaluó diferentes alternativas de remediación.

Palabras clave: Arsénico, concentración de arsénico, eliminación de arsénico, remediación de aguas, sedimento.



ABSTRACT

The investigation was carried out with the objective of determining the concentration of arsenic in the water and sediments to propose an alternative for water remediation of the Ananea river, by evaluating the arsenic seasonal behavior in 6 months of 2018. Water and sediments samples were digested in acid then analyzed for arsenic (As), using Inductively Coupled Optical Emission Spectrometry ICP-OES Perkin Elmer Optima 7000 (EPA 200.7 revision 4.4). The results were comparatively evaluated with the national environmental quality standard given for water and soil and remediation alternatives to the problems generated by the high arsenic concentration. As a result, was obtained the average arsenic concentration in water located in the Sillacunca lagoon of 0.926 mg/l, 0.527 mg/l, 0.730 mg/l; in sediments 117.475 mg/kg, 74.8 mg/kg, 92.50 mg/kg; at the monitoring point located in the Ananea river 100 meters upstream of the confluence with the Lunar de Oro river, the average arsenic concentration in water is 0.422 mg/l, 0.221 mg/l, 0.225 mg/l; in sediments it is 56.73 mg/kg, 26.77 mg/kg, 62.50 mg/kg, showing a seasonal variation (March to April). The concentration of arsenic in the lagoon area Sillacunca and in the area in the Ananea River 100 meters upstream confluence with the Lunar de Oro river presented a higher concentration than probability ($p > 0.005$). Different remediation alternatives were evaluated.

Keywords: Arsenic, arsenic concentration, arsenic elimination, remediation of water, sediment.

INTRODUCCIÓN

El agua es fundamental para la existencia de los organismos vivos, la salud del medio ambiente y el desarrollo de las actividades productivas. El descuido de la calidad de aguas afecta directa o indirectamente a las fuentes de agua, lagunas, ríos y el medio ambiente circundante, que generará un efecto negativo como la contaminación y destrucción del ecosistema de su entorno. La contaminación por arsénico en el río Ananea es causada por la minería artesanal e informal en la zona, lo que plantea riesgos para la salud humana y el medio ambiente. Se han detectado altos niveles de arsénico en agua y sedimentos, que indica una transferencia a los organismos vivos y aumenta el riesgo para las personas expuestas. El punto de muestreo P-A es el más peligroso y susceptible a la contaminación por arsénico. Es necesario investigar alternativas de remediación para reducir las concentraciones de arsénico en el río para minimizar sus efectos nocivos. La minería informal utiliza mercurio y cianuro, lo que contribuye a la liberación de arsénico al medio ambiente. La falta de tecnología adecuada y prácticas mineras responsables exacerba la contaminación. La falta de control y supervisión por parte de las autoridades también contribuye a la contaminación por arsénico. La contaminación por arsénico tiene graves implicaciones para el medio ambiente y la salud humana, causando la muerte de organismos acuáticos, alterando la cadena alimentaria y provocando enfermedades como cáncer, daños a sistema nervioso. Se han desarrollado tecnologías para eliminar el arsénico del agua potable, siendo la electrocoagulación y la adsorción los métodos más eficaces y rentables. Es importante combatir la contaminación por arsénico en el río Ananea para proteger el medio ambiente y la salud humana.

Este estudio inicia con una introducción de la evaluación de la contaminación por arsénico de aguas y sedimentos, luego de ella se desarrolla el Capítulo I donde se da a conocer una revisión de la literatura relevante al tema como el marco teórico y los antecedentes de la investigación. En el Capítulo II se da a conocer el planteamiento del problema del porque y para que la investigación, como también de sus respectivos enunciados de problemas, objetivos e hipótesis. En el Capítulo III se describe los materiales y los métodos y finalmente en el Capítulo IV se da a conocer los resultados a través de tablas y figuras, realizando una descripción de los mismos y su respectivo análisis estadístico, posteriormente se realiza la discusión, conclusiones, recomendaciones y la bibliografía.

CAPÍTULO I

REVISIÓN DE LITERATURA

1.1 Marco teórico

1.1.1 Arsénico

Arsénico (As) es un elemento químico que forma compuestos inorgánicos y orgánicos (Choi *et al.*, 2009). Se presenta en los compuestos inorgánicos, orgánicos como As (V), arseniatos; As (III) arsenitos; As (0) y As (-III), arseninas (Shih & Lin, 2003). En la naturaleza se encuentra abundante como arseniatos y arsenitos. La toxicidad de As (III) es 25 a 60 veces que el de As⁵⁺As (V) y la movilidad es mayor en el medio ambiente (Moon *et al.*, 2008).

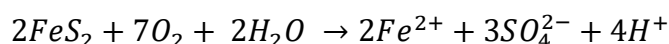
1.1.2 Geoquímica del arsénico

La presencia de arsénico en las rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias se debe principalmente a la pirita (FeS₂), con niveles que alcanzan hasta 6000 mg/kg. Además, los óxidos de hierro contienen niveles elevados de arsénico que alcanzan hasta 2000 mg/kg.

El arsénico puede existir en forma inorgánica como As⁵⁺ y As³⁺, y su transformación depende de procesos físicos, químicos y biológicos, desempeñando los microorganismos un papel crucial en esta última.

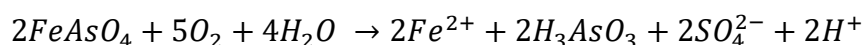
El Arsénico As⁵⁺ existe como ácido arsénico (H₃AsO₄) en formas de sales, óxidos y sulfuros conocidos como arseniatos. Por otro lado, el As³⁺ se encuentra en sales, óxidos, sulfuros y arseniatos, apareciendo como ácido arsenioso y trióxido de arsénico. También puede combinarse con el azufre para formar compuestos como el oropimente (As₂S₃) y Rejalgar (AsS).

La reducción de carbonatos en los suelos da lugar a reacciones de arsénico que comienza con la oxidación de la pirita por la presencia del oxígeno en un medio aeróbico, lo que la pirita (FeS_2) se disuelva:

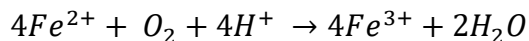


La disolución de la pirita libera Fe^{2+} , SO_4^{2-} y H^+ , lo que reduce el pH del agua a 4.5. El ion férrico cataliza la oxidación química y biológica, formando compuestos con radicales hidroxilos y produciendo hidróxido férrico insoluble y precipitados. También reacciona con la pirita, aumentando el pH.

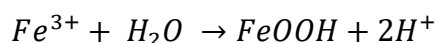
La reacción de arsenopirita ($FeAsS$) produce As (III) al disolverse el ácido arsenioso (H_3AsO_3) no disociado.



La pirita se disuelve constantemente debido al oxígeno presente en los residuos mineros, lo que provoca la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} cuando entra en contacto con el agua de lluvia y las aguas subterráneas.



A $pH > 3$ comienza la formación de hidróxido de hierro llamado geotita ($FeOOH$):



La liberación iones de hidrógeno (H^+) a $pH < 4.5$, conduce a la formación de ácido sulfúrico, concretamente $(Fe_8O_8(OH)_{4.5}(SO_4)_{1.7}.nH_2O)$, y la jarosita $KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$. Estos compuestos permiten la unión de arsénico a $FeOOH$ y la oxidación de As^{3+} a As^{5+} . Mientras el arseniato (AsO_4^{3-}) no adsorbido sustituye al sulfato (SO_4^{2-}) en la red cristalina del hierro. Sin embargo, cuando el pH aumenta por encima de 6, el sulfato de hierro se separa en precipitado de hidróxido de hierro liberando aniones sulfato en el agua.

La liberación hidrógeno H^+ disminuye el pH del agua, y el arsenito liberado es adsorbido por el hidróxido de hierro.

El arsénico se combina con azufre y hierro en diversos ambientes, y su destino está determinado por procesos de oxidación/reducción y disolución/precipitación. Las

bacterias aeróbicas utilizan hierro y oxígeno para reducir y oxidar el CO_2 . Cuando hay suficiente hierro presente, el arsénico disuelto precipita como hidróxido de hierro, que mejora la calidad del agua. Sin embargo, cuando falta hierro, el arsénico es arrastrado por corrientes de agua. En la región de oxígeno empobrecido (más de 2 mg de O_2/l) o subsónicas (menos de 0.2 a 2 mg/l), es posible reducir Fe (III) a Fe (II), de Mn (IV/III) a Mn (II) y de As (V) a As (III) disueltos. Al ajustar el pH a la región circunneutral, se reduce el 2SO_4^{2-} a HS^- y el Fe (II) disuelto se precipita como monosulfuro de hierro (FeS), mientras el As (III) coprecipita como (As_2S_3) con lo que se elimina del agua.

El ácido arsénico se disocia en dos etapas, la primera a pH 3.6 y la segunda a pH 7.3 formando $(\text{H}_3\text{AsO}_4^-)$, y $(\text{H}_2\text{AsO}_4^{2-})$ respectivamente.

1.1.3 Biogeoquímica de arsénico

El arsénico experimenta diversos procesos biogeoquímicos como la oxidación, reducción, metilación, desmetilación, precipitación y sedimentación (Lièvreumont *et al.*, 2009). La oxidación y reducción enzimática por bacterias desempeñan un papel crucial en estos procesos y el arsénico y otros aniones sirven como fuente de energía primaria para el metabolismo quimiolitotrófico (Lièvreumont *et al.*, 2009; Oremland & Stolz, 2005), (Werner & James, 1996). El movimiento del arsénico en el medio natural está determinado predominantemente por su adsorción sobre las superficies minerales, en particular las de los hidróxidos de hierro, aluminio y Manganeseo.

1.1.4 Fuentes de arsénico como contaminante

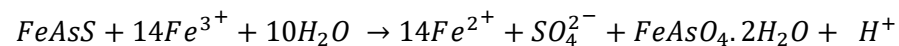
1.1.4.1 Fuentes naturales

El arsénico es el componente primario de más de 300 minerales, principalmente asociado a los minerales de oro, plata, cobre y hierro. Alrededor del 60% se existe como arseniato, 20% sulfuro y el 20% restante incluye arseniuros, arsenitos, óxidos y arsénico elemental (Wedepohl, 1969). Los principales minerales arsenicales son el rejalgar (As_4S_4), oropimente (As_2S_3), arsenopirita (FeAsS), tennantita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) y loellingita (FeAs_2). El arsénico en los minerales sulfurados forma enlaces covalentes fuertes con azufre que contienen unidades diméricas As-S y As-As creando una base estructural común. En

minerales de arseniuro y arseno-sulfuro, el arsénico tiene estado de valencia de -1 o 0 similar al azufre en los minerales de sulfuro.

El arsénico se encuentra en la mayoría de los minerales, y su movilidad en el medio ambiente depende de la solubilidad de los minerales que contienen arsénico en las aguas subterránea. La solubilidad se define por la constante del producto de solubilidad (Kps). Kps, que describe la disociación de arsénico en agua. Los minerales con arsénico tienen un producto de solubilidad baja Kps a temperatura ambiente, lo que indica que son insolubles. La Kps de As_2S_3 amorfo es 1.25×10^{-8} , mientras que la Kps de As_2S_3 cristalino varía en el rango de 5.01×10^{-26} a 5.01×10^{-47} .

La solubilidad de la escorodita afecta la concentración de arsénico debajo del nivel freático., ya el arsénico se deposita a la superficie de la escorodita ($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$) formando la estructura similar a un mineral meteorizado de FeAsS.



La insolubilidad de la escorodita está relacionada con su constante de solubilidad Kps de 3.89×10^{-25} a 1.47×10^{-26} a 25 °C, es estable en condición oxidante por debajo de pH 3.46.

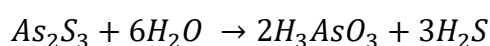
Durante la actividad minera, los minerales se exponen a un entorno oxidante lo que da lugar a la formación de especies de arsénico solubles en agua.

Las bacterias reductoras liberan de arsénico en las aguas subterráneas, y la liberación media estimada de arsénico de la corteza es de 6 mg/kg. El carbón que contiene 1,5 g/kg con una concentración promedio de arsénico de 13 mg/kg. Las erupciones volcánicas liberan 17.150 toneladas de arsénico a la atmósfera, mientras que la quema de madera e incendios forestales aportan entre 125 a 3.345 toneladas de arsénico al medio ambiente.

Los minerales secundarios de arsénico se forman por la alteración hidrotermal o meteorización de minerales primarios en los depósitos cercanos a fuentes termales dando lugar a la formación de oropimente (As_2S_3) y rejalgar (As_4S_4).

En condiciones reductoras el arsénico se encuentra en concentraciones de 0.1 a 0.3 mg/kg.

El fluido hidrotermal, en condiciones reductoras y con un intervalo de pH 0 a 8, contiene principalmente H_3AsO_3 . Sin embargo, las concentraciones y composiciones del arsénico dependen de las condiciones reductoras u oxidante, del pH y la temperatura. En condiciones anóxicas, el As_2S_3 participa en las reacciones de disolución y precipitación/coprecipitación.



Rejalgar, arsenopirita ($FeAsS$) y piritita (FeS_2) desempeñan papeles importantes en las reacciones hidrotermales. El As_2S_3 se disuelve en agua en condiciones reductoras y a bajas concentraciones de H_2S , el As_2S_3 se disuelve en agua a temperatura de hasta $300^\circ C$. Sin embargo, se produce la reacción inversa y el As_2S_3 la precipita cuando aumenta la concentración de sulfuro en el agua hidrotermal con lo que se muestra en la reacción siguiente.



El arsénico sirve como indicador de los depósitos de yacimientos en condiciones oxidante como reductoras, lo que hace útil en estudios geoquímicos de rocas, suelos sedimentos, agua y vegetación (Boyle, 1973). La arsenopirita y otros minerales de sulfuro de arsénico sólo se forman en condiciones de alta temperatura en la corteza terrestre (Rittle, 1995).

1.1.4.2 Fuente antropogénica

Los cambios en el ciclo geoquímico del ar también provocan una rápida acumulación de este tipo de elemento en el suelo, lo que contribuye a un riesgo cada vez mayor para la salud humana y el daño causado a plantas y animales. El arsénico que se encuentra en As_2O_5 como As^{3+} y como As^{5+} en, tiene una solubilidad moderada en agua, pero se disuelve fácilmente en medio alcalino.

La oxidación de arsenopirita libera el anión sulfato (SO_4^{2-}), metales (Fe^{2+}) y protones (H^+) que le permiten disolverse en agua y oxígeno. Cuando el pH menor a 4.5 la estabilidad de las fases secundarias como la geotita, jarosita, y la hidrólisis de iones ferrosos a $Ph > 2$ se ve comprometida lo que a la precipitación

y liberación de arsénico en los efluentes mineros (Air *et al.*, 2002; Cravotta, 1991; Filipek *et al.*, 1987; Halem *et al.*, 2009; Nordstrom, 1982). La formación de minerales secundarios de arsénico como la escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); arsenolita (As_2O_3), farmacolita, ($\text{Ca}(\text{AsO}_3\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Otros minerales contienen pequeñas cantidades de arsénico (Fe^{3+} hidróxidos y oxihidróxidos, jarosita) y fases amorfas (Foster *et al.*, 1998; Savage *et al.*, 1988; Smedley & Kinniburgh, 2002).

La solubilidad de estos minerales afecta la movilidad química y la bioaccesibilidad del arsénico en residuos mineros, suelos y sedimentos contaminados ubicadas en zonas mineras (Craw *et al.*, 2010; Drahota *et al.*, 2009; Langmuir *et al.*, 2006; Macur *et al.*, 2001).

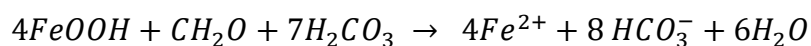
1.1.4.3 Arsénico en sedimentos

En los ríos, los compuestos de arsénico se disuelven en agua y se almacenan como sólidos totales en la superficie de hidróxido de hierro por adsorción, que finalmente resulta en la formación de arsenato de hierro ($\text{FeAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) que precipita en el fondo del río.

a. Arsénico en hidróxidos de fierro

El arsénico está presente en las superficies de óxido de hierro siendo depositado por adsorción selectiva y precipitación preferencial.

En sedimentos anaerobios, el hidróxido de hierro libera arsénico, lo cual aumenta el consumo de oxígeno debido a la actividad microbiana. Esto lleva a la liberación de arsénico reducido por la interacción con materia orgánica. El proceso es mediado por microorganismos que libera As, HCO_3^- y Fe^{2+} .



b. Arsénico en arcillas

Los minerales arcillosos tienen baja capacidad de adsorción de arsénico debido a su superficie pequeña y carga negativa. Los grupos funcionales de silicatos en capas tienen sitios donde tienen para adsorción de arsénico, desorción, oxidación y disolución. El As^{5+} se adsorbe preferentemente en As^{+3} en arcillas

illínita y caolinítica, y la oxidación de As^{+3} a As^{5+} ocurre en la superficie de la arcilla. El As^{+3} desorbió mayor cantidad de As de la arcilla que el As^{5+} .

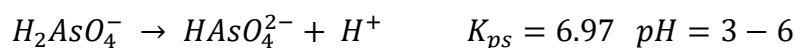
1.1.5 Movilización de arsénico disuelto

Los cambios en Eh y pH afectan la adsorción y desorción de arsénico en superficies de óxido de hierro, alúmina y arcilla en ambientes hidrogeológicos. Un pH de 8,0 cambia la carga superficial del óxido de hierro de positiva a negativa, lo que puede llevar a la desorción del arsénico. Además, a medida que el pH aumenta de 6 a 9, las cantidades de adsorción de arseniato y arsenito disminuyen. El aumento del pH se debe al agotamiento de H^+ en el agua subterránea y al aumento de aniones OH^- debido a la presencia de carbonatos.

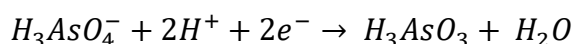
1.1.6 Arsénico en solución acuosa

1.1.6.1 Especiación de arsénico

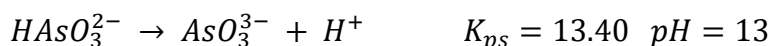
El arsénico es soluble en agua en condiciones altamente ácidas ($pH < 2.0$), pero también es soluble en otros rangos de pH (2-11) en condiciones químicas y físicas apropiadas. La especie predominante en medio oxidante es el arseniato. El valor del pH del agua y del suelo determina la formación de $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ y AsO_4^{3-} . Sin embargo, en el rango de pH 2.2 a 6.5 $H_2AsO_4^-$ y $HAsO_4^{2-}$ son las formas predominantes. Según la siguiente relación de equilibrio, los valores de K_{ps} del ácido arsénico son 2,20, 6,97 y 11,53.



En condiciones extremadamente ácidas y básicas, H_3AsO_4 y AsO_4^{3-} están presentes en medios acuosos debido a la protonación y desprotonación del oxianiones. Esto es evidente a partir de los valores bajos y altos de K_{ps} de H_3AsO_4 y $HAsO_4^{2-}$. El potencial redox (E_o) para convertir As^{3+} en As^{5+} es + 0.56V. El proceso de oxidación de As^{3+} en As^{5+} ocurre muy lentamente.



El As^{3+} predomina en condiciones reductoras y está presente en aguas subterráneas como ácido arsenioso H_3AsO_3 con valores de pKs de 9.22, 12.13 y 13.40. A $pH < 9.2$, el ácido arsenioso H_3AsO_3 es la especie predominante, mientras que a $pH > 12$ $HAsO_3^{2-}$ está presente.



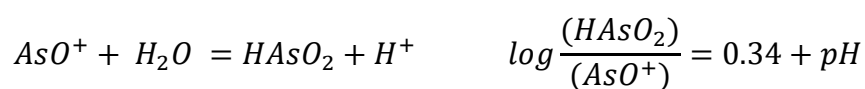
El control de la distribución de arsénico depende del pH y del estado de oxidación de oxidación del arsenito (AsO_3^{3-}) y del arseniato (AsO_3^{4-}) (Day, 2006). La especiación de arsénico es controlada por El pH, Eh, la adsorción/desorción, la precipitación/disolución, y la transformación biológica también influye en la especiación de arsénico. La oxidación de As^{3+} a As^{5+} ocurre rápidamente en aguas epilépticas porque la difusión de oxígeno en las aguas superficiales aumenta el pH, la salinidad y la presencia de bacterias y nutrientes en el agua (Casiot *et al.*, 2003; Morin & Calas, 2006).

1.1.6.2 Eh-pH

El Eh y el pH afectan directamente a la especiación de arsénico, y el cambio de estado de oxidación del arsénico y la solubilidad en el agua.

La estabilidad relativa de arsénico disuelto.

Z=+3

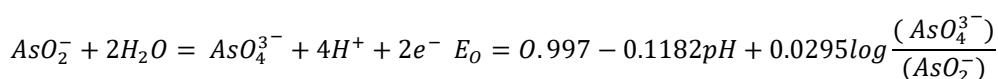
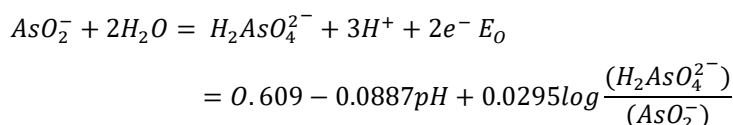
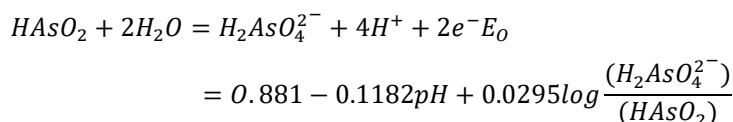
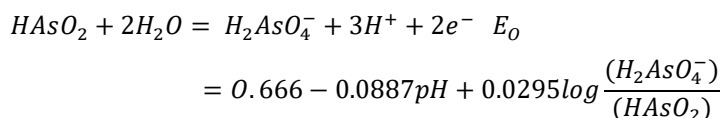
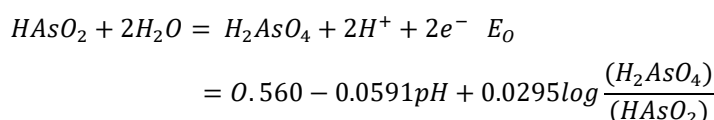
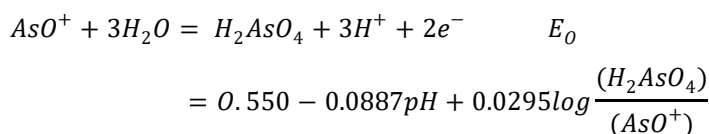


Z=+5





+3 → +5



Límites de los dominios de predominio relativo de las sustancias disueltas.

$$\frac{AsO^+}{HAsO_2} \quad pH = -0.34$$

$$\frac{HAsO_2}{AsO_4^-} \quad pH = 9.21$$

$$\frac{H_2AsO_4}{H_2AsO_4^-} \quad pH = 3.60$$

$$\frac{H_2AsO_4^-}{HAsO_4^{2-}} \quad pH = 7.26$$

$$\frac{HAsO_4^{2-}}{AsO_4^{3-}} \quad pH = 12.47$$

$$\frac{AsO^+}{H_2AsO_4} \quad E_o = 0.550 - 0.0887pH$$

$$\frac{HAsO_2}{H_2AsO_4} \quad E_o = 0.560 - 0.0591pH$$

$$\frac{HAsO_2}{H_2AsO_4^-} \quad E_o = 0.666 - 0.0887pH$$

$$\frac{HAsO_2}{H_2AsO_4^{2-}} \quad E_o = 0.881 - 0.1182pH$$

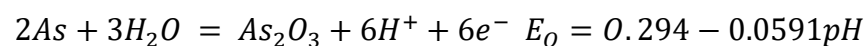
$$\frac{AsO_2^-}{HAsO_4^{2-}} \quad E_o = 0.609 - 0.887pH$$

$$\frac{AsO_2^-}{AsO_4^{3-}} \quad E_o = 0.977 - 0.1182pH$$

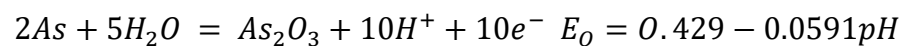
- **Dos sustancias sólidas**

Límites de los dominios de estabilidad relativa de las sustancias sólidas.

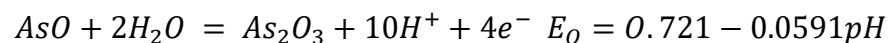
Z = +3



Z = +5



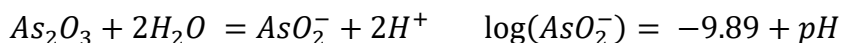
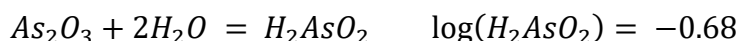
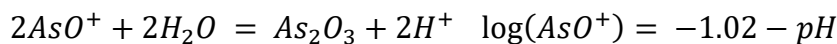
Z = +3 → +5



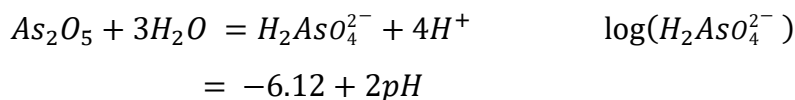
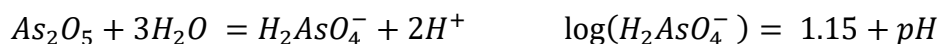
- **Una sustancia disuelta y una sustancia sólida**

Solubilidad de las sustancias sólidas.

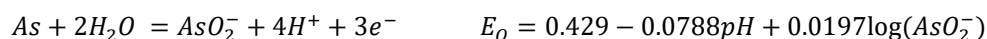
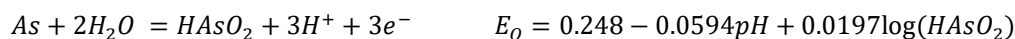
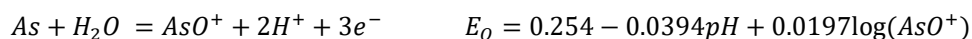
Z = +3



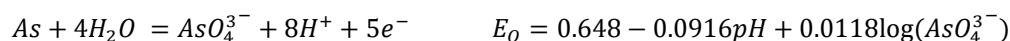
Z = +5



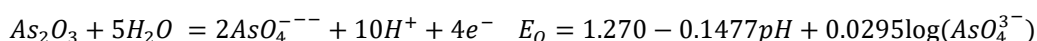
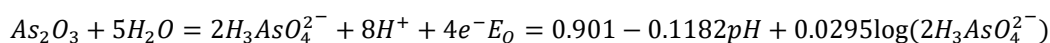
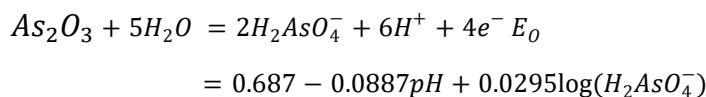
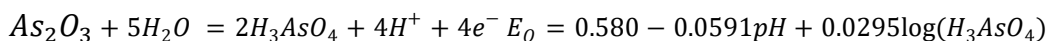
O → +3



O → +3



+3 → +5



- **Una sustancia sólida y una sustancia gaseosa**

Límites de los dominios de estabilidad relativa de As y AsH₃.

-3 → 0

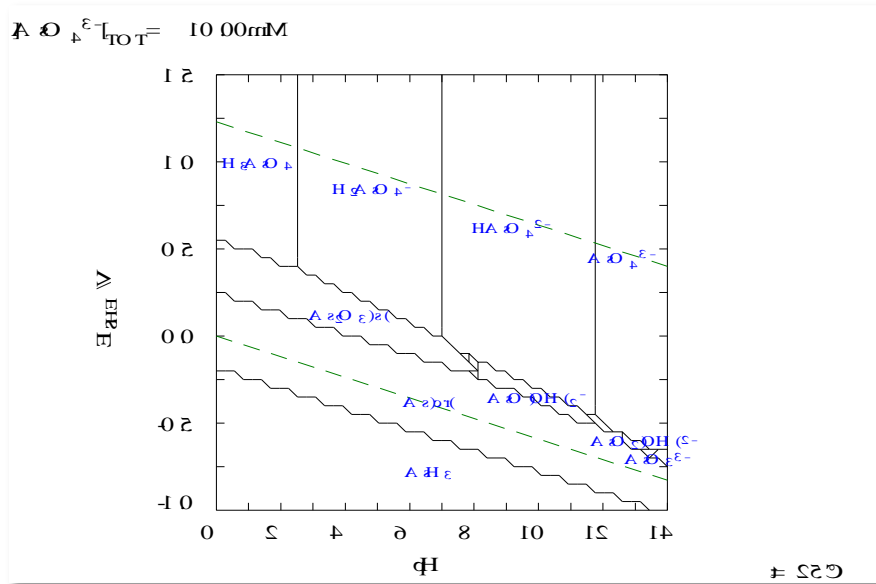
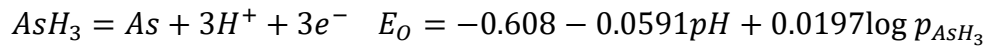


Figura 1. Diagrama Eh-pH para el sistema As-H₂O a una temperatura 25°C y una presión 1 atmosfera

Como se ve en la Fig. 2, en condiciones oxidativas, los compuestos As-S se transforman primero en arsenitos y luego en arseniatos.

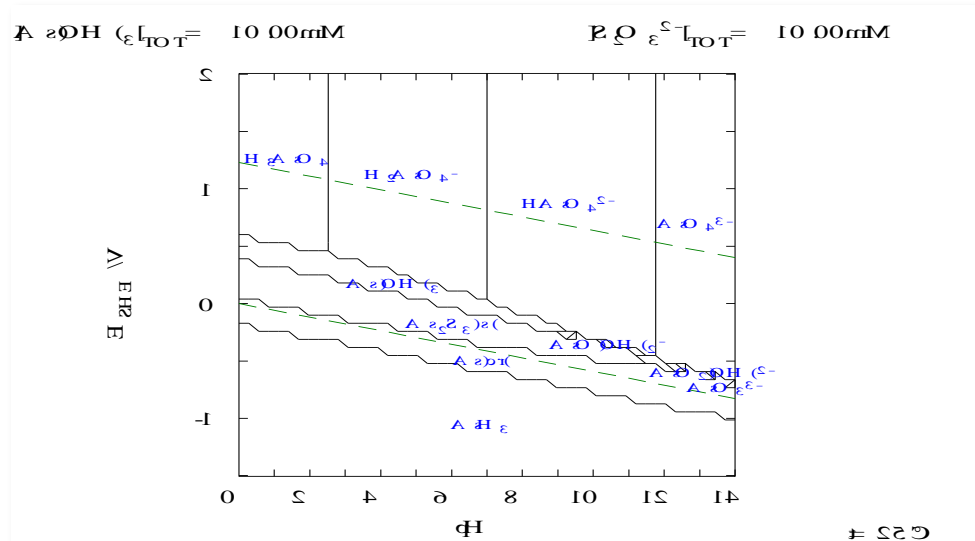


Figura 2. Diagrama Eh-pH para el sistema As-S-H₂O a una temperatura 25°C y una presión 1 atmosfera

1.1.6 Mecanismo de liberación de arsénico

La liberación de arsénico depende de la interacción de sulfuro, agua, oxígeno y bacterias. Las rocas carbonatadas neutralizan los ácidos producidos por la oxidación de sulfuros, manteniendo o elevando el pH a niveles aceptables. La proporción de rocas carbonatadas y sulfuros es clave para controlar la acidificación del agua.

1.1.7 Regulación de la calidad de agua y estándares ambientales del suelo

Es necesario regular el consumo de agua con arsénico debido a su alto riesgo para la salud y plantear tratamientos para eliminarlo.

En el Perú se ha establecido estándares ambientales para agua a través del “DS No 004-2017-MINAM” y estándares ambientales para suelos a través del “DS No 002-2013-MINAM” “Estándares de Calidad Ambiental para Suelos” y otros como la guía de la OMS, 2006; que establece un valor de referencia es de 0,15 mg/l para el Arsénico en el agua.

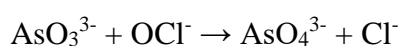
1.1.8 Tecnologías de tratamiento de eliminación de arsénico

Las tecnologías para eliminar arsénico en el agua son más efectivas para el arseniato, que, para el arsenito, ya que este último está mayormente sin carga a pH inferior a 9.2 (Johnston & Heijnen, 2015). Para eliminar el arsénico se utilizan varios procesos de forma simultánea o secuencial.

a. Precipitación

El proceso utiliza materiales alcalinos y un agente oxidante para convertir el arsénico en un estado insoluble, que resulta en la precipitación hidróxidos, sulfuros y óxidos de arsénico.

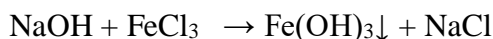
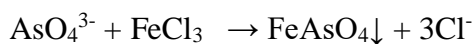
Para oxidar de As^{3+} a As^{5+} , se agrega hipoclorito de sodio al agua. El proceso de oxidación se lleva a cabo de acuerdo a la siguiente reacción:



Se elimina el arsénico del agua ajustando el pH con hidróxido de sodio y ácido sulfúrico, y agregando floculantes como cloruro férrico u sulfato de aluminio.

Los iones metálicos del agua forman compuestos insolubles con el arsénico, que se adhieren a coloides y asientan rápidamente.

El cloruro férrico se utiliza en la proporción de As:Fe = 1:5 para precipitar los compuestos de arsénico en forma de arseniato de hierro. Luego se separa del agua como un precipitado de arseniato.



Se separa el precipitados de FeAsO_4 , Fe(OH)_3 y NaCl después de la precipitación. El método de precipitación con sulfuros es rápida y eficaz para eliminar el arsénico del agua, el exceso de sulfuro puede disolver el sulfuro de arsénico precipitado y reducir la tasa de precipitación.

b. Oxidación

La oxidación de arsenito en las aguas subterráneas se lleva mediante la adición de agentes oxidantes como el oxígeno, cloro, hipoclorito, sales de fierro, óxido de manganeso, peróxido de hidrógeno atmosférico, se convierte en arseniato que facilita su eliminación (Sharma *et al.*, 2005; Sharma & Sohn, 2009a).

c. Oxidación fotoquímica

Las reacciones fotoquímicas en cuerpos de agua superficiales se dividen en conversión fotoquímica directa e indirecta. La conversión fotoquímica directa ocurre al absorber de la luz solar, mientras que la indirecta se produce mediante fotosensibilizadores que producen especies energéticas transitorias que reaccionan con sustancias disueltas.

Los principales fotosensibilizadores son la materia orgánica disuelta cromogénica (CDOM), nitratos y nitritos (Vione *et al.*, 2014). El arsénico (III) reacciona con HO^\bullet y CDOM (Buschmann *et al.*, 2007) mientras que su reactividad con radicales carbonatos solo se ha estudiado en condiciones alcalinas (Klaening *et al.*, 1989).

En soluciones con bajas cantidades de sustancias húmicas irradiadas, la reactividad de As (III) frente al $^1\text{O}_2$ es insignificante (Buschmann *et al.*, 2007).

d. Oxidación fotocatalítica

El tratamiento fotocatalítica de As (III) y As (V) implica la absorción de radiación de parte de catalizadores sólidos con propiedades semiconductoras, como óxidos de metales de transición como TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , ZnO_2 , WO_3 , CdS , HgS , ZnS , CuS . Estos semiconductores activan mediante radiación en el rango UV-Vis (Boldish & William, 1998; Swethas *et al.*, 2010).

La irradiación de un semiconductor con energía mayor o igual a su banda prohibida (E_g), inicia la reacción fotocatalítica que crea pares de electrones libres e^- y huecos h^+ , que transportan cargas en la superficie sólida, generando una interfase potencial de carga de reacción (Huang *et al.*, 1993; Litter *et al.*, 2014).

Los de los semiconductores, como el TiO_2 fotoelectrones e^- presentes en la banda de conducción (BC) que reducen el oxígeno del ambiente para formar aniones superóxido y luego radicales hidroperóxidos. Los agujeros Los agujeros en la banda de valencia oxidan el arsénico, el agua y la materia orgánica (MO), produciendo protones y radicales hidroxilos. También pueden oxidar aniones de hidróxido (OH^-) para generar grupos hidroxilo adicionales (HO^\bullet).

e. Oxidación biológica

Las bacterias utilizan al arsénico As^{3+} como donante de electrones, el oxígeno como aceptor de electrones y dióxido de carbono como fuente de carbono para crecimiento en entornos reductores y oxidantes (Cai *et al.*, 2009; Dong *et al.*, 2014; Luo *et al.*, 2013). Algunabacterias, como *Alcaligenes faecalis*, *Hydrogenophaga sp.*, *Thiobacillus aquaticus*, *Tiobacillus thermophiles* convierten el As^{3+} a As^{5+} para reducir su movilidad en el medio ambiente (Gihring & Banfield, 2001; Oremland & Stolz, 2005b). El As^{5+} tiene mayor afinidad por los minerales que el As^{3+} (Smedley & Kinniburgh, 2002).

f. Oxidación In situ

La oxidación de As III se realiza con radiación UV a una longitud de onda de 185 a 254 nm, y hierro nativo, lo que aumenta la tasa de oxidación en presencia

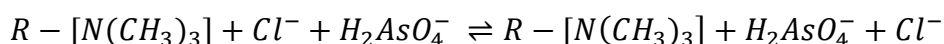
de oxígeno y promueve la formación de radicales hidroxilos (Yoon *et al.*, 2008; Ryu *et al.*, 2013). La excitación de As III actúa como fotosensibilizador y promueve la oxidación a través de la formación de fotooxidantes secundarios como HO[•] y O₂ (Sharma *et al.*, 2007; Yoon & Lee, 2005).

g. Tecnologías de membrana

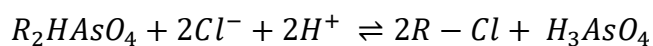
La separación de arsénico del agua a través de una membrana semipermeable impide el paso de ciertos contaminantes mediante miles de millones de poros selectivos (Shih, 2005). La diferencia de presión entre el lado de alimentación y el lado permeado impulsa el agua a través de la membrana (Bruggen & Vandecasteele, 2003). La eficiencia de eliminación de arsénico depende de la oxidación previa de especies de arsénico, el tamaño de los poros de la membrana, tamaño de las partículas.

h. Intercambio iónico

El intercambio iónico es un proceso para eliminar el arsénico del agua mediante la retención de iones de carga similar en la superficie de la fase sólida. La capacidad de intercambio teórica varía de 1.0 a 1.4 m-Eq/ml y el arseniato se adsorbe en la superficie de la resina.



Se utiliza la regeneración periódica de la resina de intercambio iónico para reciclar y enriquecer los iones intercambiables con HCl y NaCl. En presencia de HCl, el arseniato se convierte en ácido arsénico (H₃AsO₄) según la siguiente reacción.



Las resinas selectivas de sulfato, nitrato y fosfato son útiles para la eficiencia de eliminación de arsénico y arsenito, para no afectar por cambios de pH entre 6.5 y 9.0 (Clifford *et al.*, 1999).

El alto contenido de sólidos disueltos totales (TDS) en el agua reduce la eficiencia del intercambio iónico y hace que el proceso no sea económicamente

viable si la fuente de agua contiene más de 500 mg/L de TDS (Wang *et al.*, 2002) o más de 50 mg/L de sulfato (SO_4^{2-}) (EPA, 2001).

j. Adsorción

El arsénico se absorbe en las superficies de hierro y aluminio en agua y puede separarse y reutilizarse sin causar contaminación secundaria. Los adsorbentes utilizados incluyen alúmina activada, óxido de hierro, arena recubierta de hidróxido de hierro y biosorbente (Sharma & Sohn, 2009b).

k. Coagulación-Floculación

Se utilizan coagulantes con carga positiva para descartar el arsénico del agua mediante la formación de microfloculos (Henke, 2009; Johnston & Heijnen, 2015). La floculación crea microfloculos al neutralizar la carga de las partículas. El arsénico se elimina mediante la sedimentación, flotación por aire disuelto y filtración (Mondal *et al.*, 2013).

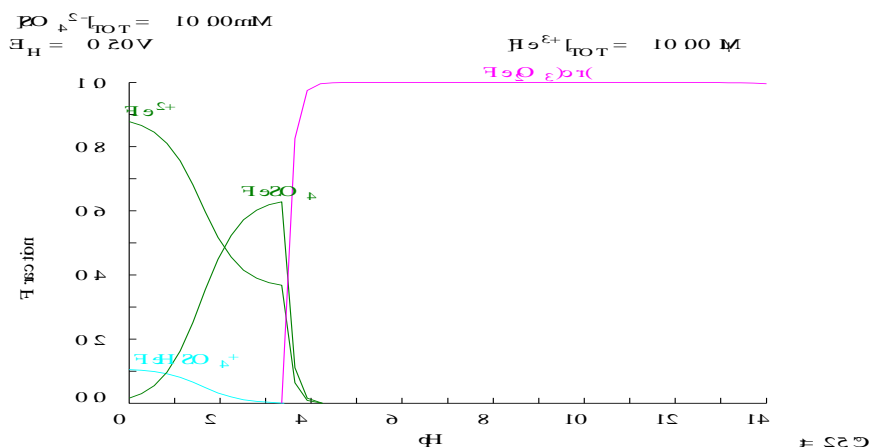


Figura 3. Coagulación-Floculación

El sulfato de aluminio es más eficiente para eliminar el arsénico del agua cuando el pH es inferior a 7.6 (Garelick *et al.*, 2005; Saha *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2002). Varios factores influyen en la eficiencia de la precipitación/coprecipitación, incluido el estado de valencia del arsénico, el pH, el potencial redox y la actividad bacteriana. La presencia de sulfato reduce la eliminación de arsénico por el cloruro férrico, mientras que la presencia de calcio o hierro aumenta la eliminación de arsénico.

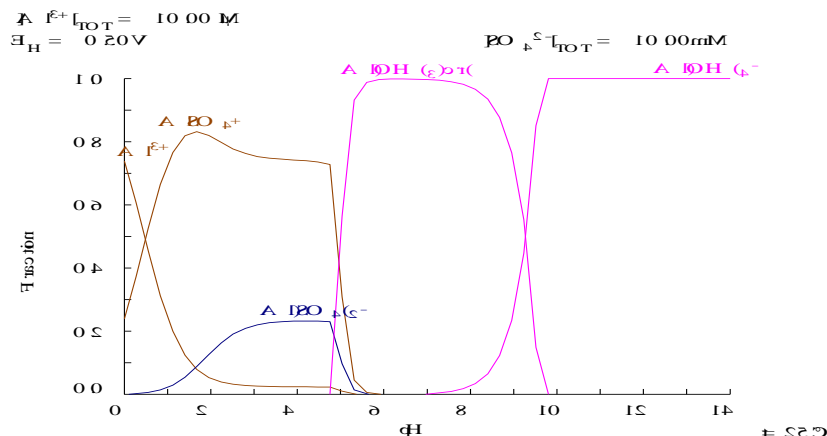


Figura 4. Eliminación de arsénico en procesos que usan cloruro férrico como coagulante

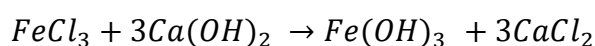
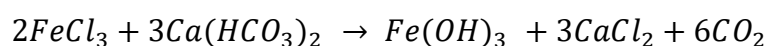
- Coagulantes usados en la eliminación de arsénico en aguas

Existen dos tipos de coagulantes como cloruro férrico, sulfato ferroso, sulfato de aluminio y cloruro de aluminio.

Los coagulantes comúnmente usados son sales de metales de hierro y aluminio:

• Cloruro férrico

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$, se usa en la coagulación para eliminar arsénico en concentraciones del 37% - 47%. El cloruro férrico se usa en soluciones de 10-15%. Las dosis de coagulante dependen de la concentración de arsénico en el agua y la carga neta positiva del Fe^{3+} depende de pH de 6 a 9 y para Fe^{2+} . A medida que el pH disminuye, aumenta la carga positiva en las partículas de hidróxido férrico, lo que permite la adsorción del anión negativo arseniato. La eliminación de arsénico se logra mejor a pH inferior a 7, y se puede alcalinizar el agua con NaOH o $Ca(OH)_2$ para formar escamas.



• Sulfato de aluminio

El $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ es un coagulante que se utiliza para desestabilizar partículas e iones de arsénico en el agua. El aluminio es más soluble a pH alto

y bajo, pero a pH 6 a 8 es relativamente insoluble, con un punto de mínimo de solubilidad a pH 6.5. A medida que disminuye la temperatura, aumenta la solubilidad de aluminio, lo que puede provocar problemas en la coagulación y precipitación. También es posible que el filtro se obstruya y se formen los residuos de hidróxido de aluminio en el agua.

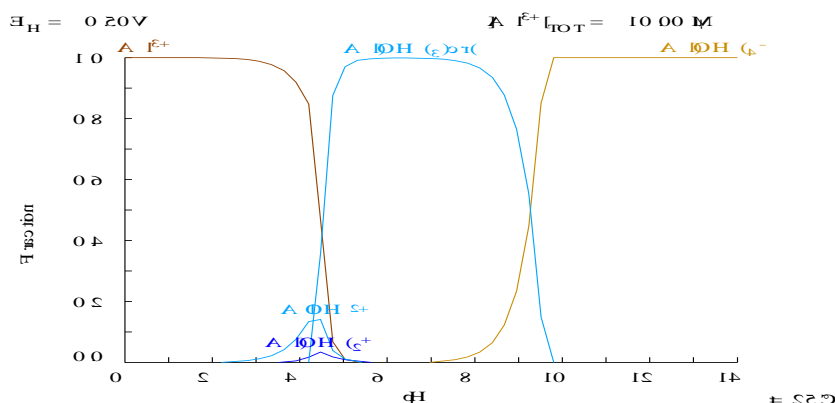
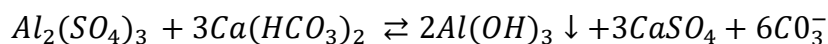


Figura 5. Coagulante que se utiliza para desestabilizar partículas finas e iones de arsénico en el agua

- Derivación de la dependencia de la solubilidad del hierro (III) y arseniatos de aluminio con el pH

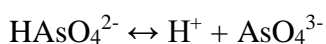
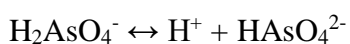
Calculemos la solubilidad del arseniato férrico. El proceso de disolución de la fase sólida de $FeAsO_4$ va acompañado de una disociación electrolítica:



Aquí, el estado de equilibrio a una temperatura particular se describe mediante la constante de equilibrio:

$$K_{SFeAsO_4} = [Fe^{3+}] * [AsO_4^{3-}]$$

La disociación del ácido arsénico ocurre en tres etapas:



Las constantes de disociación para cada etapa se derivan de las reacciones anteriores:

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2AsO_4^-]}{[H_3AsO_4]} = 2.19$$

$$K_2 = \frac{[H^+][HAsO_4^{2-}]}{[H_2AsO_4^-]} = 6.94$$

$$K_3 = \frac{[H^+][AsO_4^{3-}]}{[HAsO_4^{2-}]} = 11.5$$

Por lo tanto, los valores de K_n más pequeños indican mayores grados de disociación.

Según el balance material de la solubilidad del arseniato de hierro (III):

$$S_{FeAsO_4} = [Fe^{3+}]$$

$$S_{FeAsO_4} = [AsO_4^{3-}] + [HAsO_4^{2-}] + [H_2AsO_4^-] + [H_3AsO_4]$$

El valor de las concentraciones de equilibrio de partículas de arseniato, que forman parte de la ecuación de solubilidad de $FeAsO_4$, se puede expresar a través de la constante de equilibrio de $FeAsO_4$, utilizando las ecuaciones:

$$[AsO_4^{3-}] = \frac{K_{S_{FeAsO_4}}}{[Fe^{3+}]}$$

Por qué entonces:

$$[AsO_4^{3-}] = \frac{K_{S_{FeAsO_4}}}{S_{FeAsO_4}}$$

De acuerdo con ecuaciones anteriores:

$$[HAsO_4^{2-}] = \frac{[H^+][AsO_4^{3-}]}{K_3}$$

Como $[AsO_4^{3-}] = \frac{K_{S_{FeAsO_4}}}{S_{FeAsO_4}}$ luego:

$$[HAsO_4^{2-}] = \frac{[H^+]K_{S_{FeAsO_4}}}{K_3 S_{FeAsO_4}}$$

Después de esto:

$$[H_2AsO_4^-] = \frac{[H^+][HAsO_4^{2-}]}{K_2} = \frac{[H^+][H^+]K_{S_{FeAsO_4}}}{K_2 S_{FeAsO_4} K_2} = \frac{[H^+]^2 * K_{S_{FeAsO_4}}}{S_{FeAsO_4} K_2 * K_3}$$

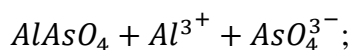
$$[H_3AsO_4] = \frac{[H^+][H_2AsO_4^-]}{K_1} = \frac{[H^+]}{K_1} \frac{[H^+]^2 K_{S_{FeAsO_4}}}{S_{FeAsO_4} * K_2 * K_3} = \frac{[H^+]^2 * K_{S_{FeAsO_4}}}{S_{FeAsO_4} * K_1 * K_2 * K_3}$$

Como resultado, la ecuación de equilibrio de material de arsenato solubilidad de hierro (III) toma la siguiente forma:

$$S_{FeAsO_4} = \frac{K_{S_{FeAsO_4}}}{S_{FeAsO_4}} + \frac{[H^+]K_{S_{FeAsO_4}}}{S_{FeAsO_4}K_2} + \frac{[H^+]^2 * K_{S_{FeAsO_4}}}{S_{FeAsO_4}K_2 * K_3} + \frac{[H^+]^2 * K_{S_{FeAsO_4}}}{S_{FeAsO_4} * K_1 * K_2 * K_3};$$

$$S_{FeAsO_4} = \sqrt{K_{S_{FeAsO_4}} \cdot \left(\frac{[H^+]^3 + [H^+]^2 * K_1 + [H^+]K_1 * K_2 + K_1 * K_2 * K_3}{K_1 * K_2 * K_3} \right)}$$

El cálculo de la solubilidad del arseniato de aluminio se realiza de manera similar al Fe (III) debido a que ambos tienen la misma valencia. La dependencia de la solubilidad de $AlAsO_4$ con pH no tiene diferencias significativas. La disolución de la fase sólida de $AlAsO_4$ se acompaña de una disociación electrolítica:



Aquí, el estado de equilibrio a una temperatura particular se describe mediante la constante de equilibrio:

$$K_{S_{AlAsO_4}} = [Al^{3+}][AsO_4^{3-}]$$

Como resultado de la serie de transformación de fórmulas se obtiene la siguiente fórmula:

$$S_{AlAsO_4} = \sqrt{K_{S_{AlAsO_4}} \cdot \left(\frac{[H^+]^3 + [H^+]^2 K_1 + [H^+]K_1 * K_2 + K_1 * K_2 * K_3}{K_1 * K_2 * K_3} \right)}$$

- **Floculantes**

Los polielectrolitos son polímeros sintéticos con grupos ionizables que neutralizan impurezas y se aglomeran para separar sólidos del agua por sedimentación.

Los diferentes tipos de floculantes incluyen:

- a) **Floculante catiónico:** Los floculantes catiónicos contienen nitrógeno tetravalente y su cationicidad puede verse afectada por el pH y la fuerza iónica. En ocasiones, se requiere el uso de polímeros catiónicos y un modificador del pH para su correcto funcionamiento.
- b) **Floculante Aniónico:** Los floculantes aniónicos son polímeros con carga negativa que actúan como dispersantes. Los más utilizados son los de iones carboxilos y ácido sulfónico. Los floculantes con ión carboxilo son sensibles al pH, mientras que los que contienen ácido sulfónico son menos sensibles al pH.
- c) **Floculante no iónico:** Los floculantes no iónicos funcionan mediante el mecanismo de puente y no tienen carga en medio acuoso. Los principales floculantes poliméricos no iónicos son poliacrilamida y óxido de polietileno. La floculación no iónica se ve menos afectada por el pH y la fuerza iónica debido a la baja carga superficial del polímero.

- **Coadyuvantes**

Su función es mejorar el rendimiento de los coagulantes, ya sea a través de:

- a) **Corrección de pH:** Los coagulantes necesitan un pH adecuado para funcionar bien. El sulfato de aluminio acidifica el agua y dificulta la coagulación. Para solucionarlo, se agregan bases o sales alcalinas al agua.
- b) **Agentes oxidantes de cationes:** Se emplea la coagulación-floculación y oxidantes como hipoclorito de sodio, peróxido de hidrógeno, ozono, oxígeno y cloro para eliminar compuestos inorgánicos y orgánicos y disminuir la DQO/DBO.
- c) **Dar peso a las partículas:** Los agentes gravimétricos mejoran la calidad del agua al reducir la turbidez y aumentar la velocidad de sedimentación.

Estos agentes pueden ser carbón activado en polvo, cal, arcillas y polímeros.

1.1.9 Tecnologías emergentes

Para reducir costos, se han desarrollado técnicas económicas para eliminar el arsénico utilizando métodos tradicionales como coagulación, filtración y adsorción.

a. Arena verde de manganeso

Este tipo de arena verde es un material granular que contiene glaucita y óxido de manganeso, una zeolita natural que elimina hierro, manganeso, arsénico y sulfatos gracias a sus propiedades de intercambio iónico.

La superficie oxida el arsenito a arseniato para su eliminación a un pH de 6.5 a 8, mediante oxidación por aireación y filtración a través de filtros de medios porosos.

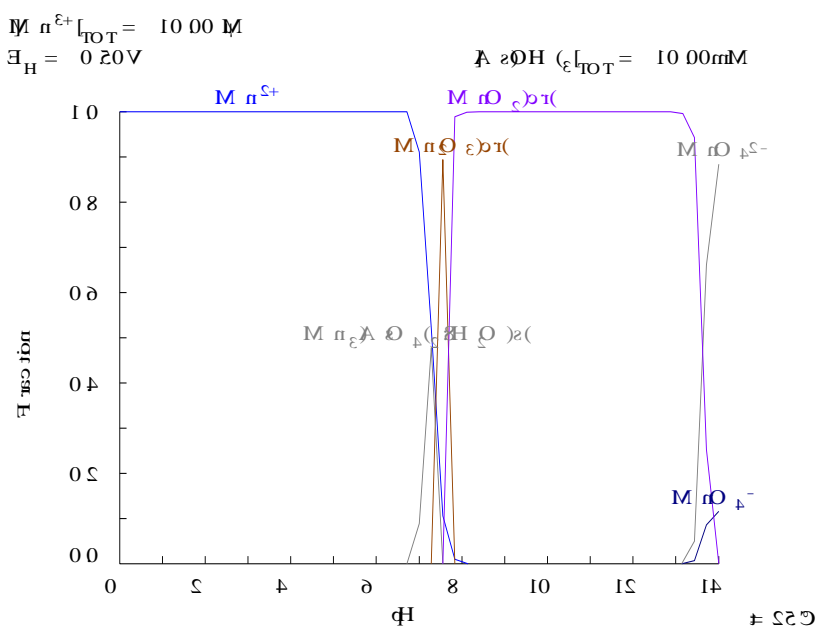
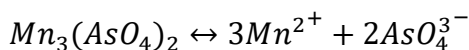


Figura 6. Oxidación por aireación y filtración a través de filtros de medios porosos

Durante la solubilidad del arseniato de manganeso (II) en el proceso de disolución de fase sólida de $Mn_3(AsO_4)_2$ se acompaña de la disociación electrolítica:



El estado de equilibrio a la temperatura indicada se describe por la siguiente constante de equilibrio:

$$K_{S_{Mn_3(AsO_4)_2}} = [Mn^{2+}]^3 * [AsO_4^{3-}]^2$$

Con la constante de equilibrio la solubilidad de $Mn_3(AsO_4)_2$, da lugar a:

$$[Mn^{2+}] = 3S_{Mn_3(AsO_4)_2};$$

$$2S_{Mn_3(AsO_4)_2} = [AsO_4^{3-}] + [HAsO_4^{2-}] + [H_2AsO_4^-] + [H_3AsO_4],$$

Donde es la solubilidad de $Mn_3(AsO_4)_2$, mol/L.

Las concentraciones de equilibrio de arseniato, que forman parte de la ecuación de solubilidad de $Mn_3(AsO_4)_2$, se expresa a través de la constante de equilibrio de $Mn_3(AsO_4)_2$ mediante las siguientes ecuaciones:

$$[AsO_4^{3-}] = \sqrt{\frac{K_{S_{Mn_3(AsO_4)_2}}}{[Mn^{2+}]^3}}$$

Porque,

$$[Mn^{2+}] = 3S_{Mn_3(AsO_4)_2}$$

Entonces

$$[AsO_4^{3-}] = \sqrt{\frac{K_{S_{Mn_3(AsO_4)_2}}}{27 * S_{Mn_3(AsO_4)_2}^3}}$$

$$H_3AsO_4 = \frac{[H^+][H_2AsO_4^-]}{K_1} = \frac{[H^+]}{K_1} \frac{[H^+]^2}{K_2 * K_3} \sqrt{\frac{K_{S_{Mn_3(AsO_4)_2}}}{27 * S_{Mn_3(AsO_4)_2}^3}}$$

$$H_3AsO_4 = \frac{[H^+]^3}{K_1 * K_2 * K_3} \sqrt{\frac{K_{S_{Mn_3(AsO_4)_2}}}{27 * S_{Mn_3(AsO_4)_2}^3}}$$

Como resultado, la ecuación de equilibrio del material de la solubilidad del arseniato de manganeso (II) toma la siguiente forma:

$$2S_{Mn_3(AsO_4)_2} = \sqrt{\frac{K_{S_{Mn_3(AsO_4)_2}}}{27 * S_{Mn_3(AsO_4)_2}^3}}$$

$$\left(1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{[H^+]^2}{K_2 * K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_1 * K_2 * K_3}\right)$$

$$S_{Mn_3(AsO_4)_2}^{2.5} = \sqrt{\frac{K_{S_{Mn_3(AsO_4)_2}}}{108} * \left(1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{[H^+]^2}{K_2 * K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_1 * K_2 * K_3}\right)}$$

$$S_{Mn_3(AsO_4)_2}^{2.5} = \sqrt{\frac{K_{S_{Mn_3(AsO_4)_2}}}{108} * \left(\frac{[H^+]^3 + [H^+]^2 * K_1 + [H^+]K_2 * K_3 + K_1 * K_2 * K_3}{K_1 * K_2 * K_3}\right)}$$

$$S_{Mn_3(AsO_4)_2} = \left(\frac{K_{S_{Mn_3(AsO_4)_2}}}{108}\right)^{0.2} * \left(\frac{[H^+]^3 + [H^+]^2 * K_1 + [H^+]K_2 * K_3 + K_1 * K_2 * K_3}{K_1 * K_2 * K_3}\right)^{0.4}$$

b. Microfiltración asistida por coagulación

La microfiltración es más efectiva que la filtración tradicional para eliminar microorganismos y flóculos pequeños (EPA, 2001; Wachinski, 2016), y se puede utilizar para descartar el arsénico del agua mediante la adición de un coagulante a base de hierro y luego eliminando el hidróxido férrico mediante microfiltración.

c. Inmovilización de arsénico in situ (subsuperficial)

La inmovilización el arsénico en el suelo mediante la adición de ligantes y un sorbente como carbonato de magnesio, zeolita y sulfato de aluminio tratado con Fe^{3+} . En superficies arenosas se inyecta directamente bajo tierra una solución oxidante como peróxido de hidrógeno, ozono que promueve la oxidación de As (III) a As (V), que coprecipita en superficies de hidróxido de hierro. En el suelo la movilidad del arsénico depende de factores como el pH, contenido de humus, capacidad de adsorción, procesos redox, balance hídrico y topográfico.

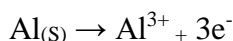
d. Electrocoagulación

Teoría de la electrocoagulación.

De acuerdo a la teoría de la electrocoagulación el proceso se basa en tres ciencias fundamentales: electroquímica, coagulación y flotación.

Electroquímica

La electrocoagulación utiliza electrodos sumergidos en una solución y utiliza corriente continua para provocar cambios químicos. El ánodo es un metal de sacrificio (aluminio o hierro) que libera iones de aluminio o hierro en la solución acuosa y precipita $\text{Al}(\text{OH})_3$ o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en la celda. Los materiales de electrodos utilizados son aluminio, hierro, acero inoxidable, platino y grafito. Se requiere una diferencia de potencial y un flujo de corriente eléctrica para liberar el coagulante, y esta diferencia es el resultado de la reacción con cada electrodo en la celda electroquímica.



Coagulación

La coagulación es un proceso que utiliza coagulantes para unir partículas en el tratamiento de agua. Se forman flóculos que se eliminan por sedimentación y filtración. El arsénico es adsorbido en hidróxido de hierro, aglomerando para precipitar el arsénico, es necesario la cantidad correcta de coagulante para eliminar las formas solubles de arsénico. La dosis de 86 gramos de hierro por gramo de arsénico, a una concentración de 20 $\mu\text{g}/\text{l}$ de arsénico en agua a pH de 7, alcanza la remoción de 80 a 99%, temperatura de 15 °C a 23°C (Binnie & Kimber, 2013).

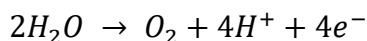
Electrocoagulación.

La electrocoagulación es un proceso que utiliza corriente eléctrica en diferentes geometrías de electrodos para disolver el ánodo y formar hidróxidos complejos que se separan por filtración.

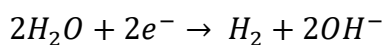
Electrolisis del agua

La electrolisis no solo separa el oxígeno y el hidrogeno, si no los aniones y cationes presentes en el agua.

Ánodo:



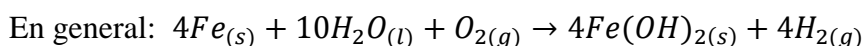
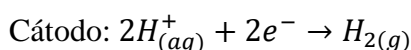
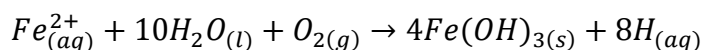
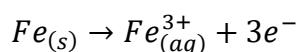
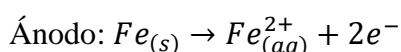
Cátodo:



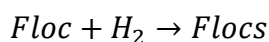
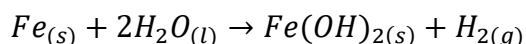
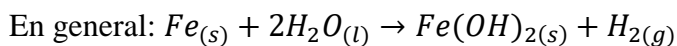
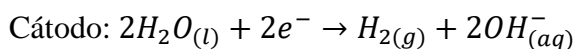
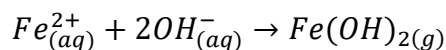
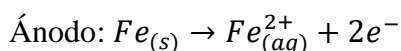
Electrocoagulación utilizando electrodos de hierro (Fe):

Los mecanismos de oxidación y reducción en el ánodo y el cátodo de electrodo de hierro, que se desarrolla a continuación:

Mecanismo 1 (a) (aguas residuales básicas)

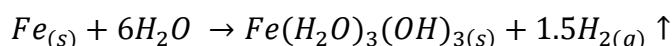
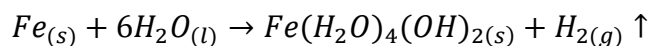


Mecanismo 1 (b) (aguas residuales ácidas):

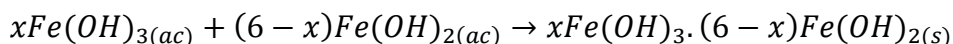


La electrocoagulación elimina el arsénico mediante varios mecanismos y el hidróxido de hierro se mueve hacia el ánodo mientras las burbujas de gas transportan el arsénico hacia arriba (Larue *et al.*, 2003).

Mecanismo 2 (aguas residuales ácidas y básicas):

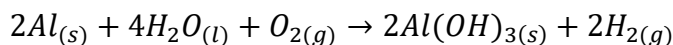
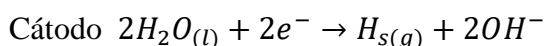
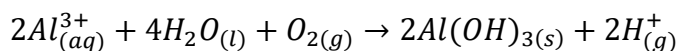
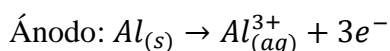


Los hidróxidos de hierro (II) y hierro (III) se combinan para formar óxido verde en condiciones adecuadas (Parga *et al.*, 2009).

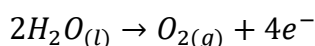


Electrocoagulación utilizando electrodos de aluminio (Al):

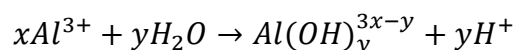
La electrocoagulación produce una reacción electroquímica que forma hidróxido de aluminio al reaccionar con los iones hidroxilo del cátodo.



El ánodo puede causar efectos secundarios como la evolución del oxígeno si su potencial es alto.



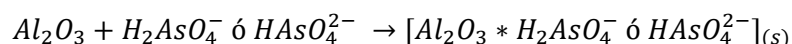
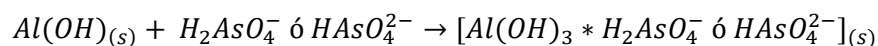
La electrocoagulación disuelve el ánodo de aluminio para producir iones Al^{3+} . La dosis de coagulante y la tasa de formación de burbujas dependen del voltaje y tiempo de retención según la ley de Faraday. El aumento de Al^{3+} aumenta la concentración de $Al(OH)_2^{4+}$, $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$ forma monómeros como y $Al(OH)_4^-$ y otros polímeros como $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$, $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$, $Al_7(OH)_{17}^{4+}$, $Al_8(OH)_{20}^{4+}$, $Al_6(OH)_{15}^{3+}$ que precipita como hidróxido de aluminio:



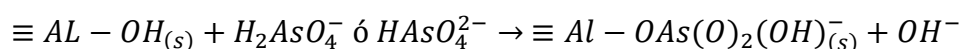
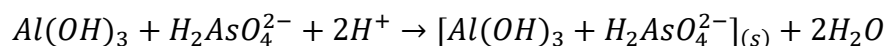
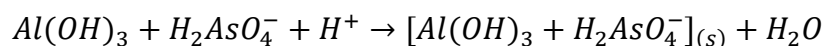
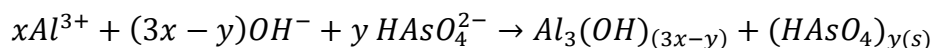
Especies monoméricos y polimérica $Al(OH)_y^{3x-y} \rightarrow Al(OH)_3$

A medida que las especies de hidróxido de Al precipitan, su naturaleza amorfa aumenta el área de superficie disponible para la adsorción eficiente de arseniato y la eliminación de arsénico. Las especies de As (V) con carga negativa predominan en $\text{pH} > 12.4$ AsO_4^{3-} , a $\text{pH} > 3.6$ H_2AsO_4^- , a $\text{pH} > 7.2$ HAsO_4^{2-} , $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ es un compuesto anfótero que tiene un punto de carga de aproximadamente cero a pH de 7 a 9. Puede estar cargado negativa o positivamente en la solución, si el $\text{pH} < \text{pzco} > \text{pzc}$. H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} son las especies dominantes a pH de 6 a 9, $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ es positivo, lo que mejora la adsorción de As^{5+} . Los flóculos de $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$, Al_2O_3 adsorben iones H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} a pH de 6 a 9 en la electrocoagulación. A un $\text{pH} < 9$ durante la electrocoagulación el $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, es soluble, es dominante e inútil para la eliminación de arsenato. Las especies de arsénico disueltas de arsénico se incorporan en la fase creciente de hidróxido de aluminio por adsorción, oclusión o unión, y las formas monoméricas y poliméricas de Al^{3+} (es decir, $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$) también forman complejos de arseniato. Finalmente, el arsénico soluble se une electrostáticamente a la superficie externa del precipitado de hidróxido de aluminio insoluble.

Reacciones de adsorción:



Reacciones de coprecipitación:



Donde el símbolo \equiv describe los enlaces de cationes con las superficies de los sólidos.

Mecanismo de electrocoagulación

Es un proceso que combina mecanismos activos y cambia a medida que avanza la reacción. La carga catiónica desestabiliza las partículas coloidales y los gases de hidrógeno eliminan los contaminantes de menor densidad en la capa de espuma y los flóculos pesados se asientan en el fondo de la celda.

Hay muchas formas que las especies interactúan en la solución:

1. Migración hacia electrodo con carga opuesta y agregación debido a la neutralización de la carga.
2. El catión o el ion hidroxilo (OH^-) forma un precipitado con el arsénico.
3. Los cationes metálicos interactúan con OH^- para formar hidróxido con alta capacidad de adsorción de arsénico.
4. Los hidróxidos forman estructuras reticulares más grandes para eliminar el agua (coagulación de barrido).
5. Oxida los cationes y aniones a especies menos tóxicas.
6. Eliminación por electroflotación y adhesión a burbujas.

Factores que afectan el proceso de electrocoagulación

Los factores que afectan al proceso de electrocoagulación son los parámetros operativos, como la concentración de cationes y aniones, el pH, la densidad de corriente, la distancia entre electrodos, el tamaño de la burbuja y la estabilidad de los flóculos.

pH

Según (Chen *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2018) en la electrocoagulación produce iones de hidróxido que regulan el pH en el cátodo sin necesidad de sal adicional. El cambio de pH inicial está entre 5 a 8.5 es importante en la eliminación del arsénico y puede afectar la estabilidad de las especies adsorbidas (Bazrafshan *et al.*, 2006)

El efecto de pH es débil entre $6 < \text{pH} < 8$, la captura de CO_2 y la liberación de H_2 aumentará el pH, lo que conducirá a $\text{pH} > 8$, finalmente se estabiliza y disminuye ligeramente.

Densidad de Corriente

La producción de iones durante la electrólisis anódica del hierro está influenciada por la densidad de corriente y el área de superficie del electrodo, que influye de la mezcla de la solución. La concentración de iones de hierro disueltos no es proporcional al tiempo al tiempo de disolución del ánodo, y la lenta formación de hidróxido férrico que reduce su capacidad para eliminar el arsénico mediante floculación y floculación. La eficiencia de eliminación de arsénico varía según la fuente de energía y está determinada por la dosis de coagulante y la formación de espuma y el crecimiento del flóculo (Holt *et al.*, 2005; Letterman, 1999).

Concentración de contaminantes

La concentración inicial de contaminantes catiónicos y aniónicos no afecta en la eficiencia de corriente independientemente del pH (Bazrafshan *et al.*, 2006; Mahvi *et al.*, 2011; Orori *et al.*, 2005).

e. Eliminación biológica de arsénico

La biología fija metales mediante biosorción y bioacumulación, que involucran interacciones fisicoquímicas y bioquímicas.

f. Biorremediación

Las plantas acuáticas y organismos pueden eliminar, estabilizar o degradar el arsénico en el agua. Esto se logra a través de la absorción, fitoextracción, fitoexcreción, fitovolatilización, fitoestabilización y descomposición bacteriana. Las plantas macrófitas como el Jacinto de agua, la lenteja de agua y *Spirodella polythiza* pueden acumular hasta 175 gramos de arsénico debido a la presencia de hierro en el agua (Rahman *et al.*, 2008; Rahman & Hasegawa, 2011; Ravenscroft & Brammer, 2009).

j. Barrera de reacción permeable

La barrera de reacción permeable (PRB) son superficies perpendiculares a la dirección del flujo de agua subterránea contaminada con arsénico que actúa como una barrera protectora contra la difusión in situ de As^{3+} , As^{5+} . Se utiliza

la oxidación química con permanganato de potasio, ozono o peróxido de hidrógeno para transformar el As^{3+} a As^{5+} . La formación de Fe^{2+} y aumento de pH, provoca la coprecipitación de arsénico en la superficie de hierro.

1.2 Antecedentes

Los antecedentes referentes a la remoción de arsénico en aguas y en sedimentos contaminados a nivel internacional, nacional y regional se detalla a continuación:

De la Peña-Torres *et al.* (2012) evaluaron la adsorción y desorción de arsénico por hidróxido de hierro sintético utilizando muestras de jales de la mina de San Nicolás del Distrito Minero de Guanajuato. El arsénico puede moverse rápidamente e introducirse en cuerpos de agua, lo que representa un riesgo potencial para la salud, ya que la concentración de arsénico de 56 mg/kg en total excede el límite permisible para el agua potable establecido según la normativa vigente.

Bharath *et al.* (2018) realizaron el estudio de A Review Electrocoagulation Process for Wastewater Treatment concluye que la electrocoagulación es una técnica innovadora para eliminar arsénico de las aguas residuales, que no necesita productos químicos y produce menos sedimentos que los métodos tradicionales. El coagulante se genera in situ por disolución anódica del electrodo de sacrificio y se coagula con los contaminantes de las aguas residuales.

Méndez-Ortiz *et al.* (2012) realizaron un estudio sobre la adsorción de Arsénico y metales pesados en relaves mineros de tipo skarn de Pb-Zn-Ag. Los resultados indican que no hay certeza sobre la generación de DAR-LM al someter a condiciones de pH neutro para la movilización de arsénico en solución a partir de la oxidación de arsenopirita (FeAsS). Se identificó el potencial de contaminación por arsénico en aguas y suelos asociados de este tipo de sitio minero por la presencia de bacterias de *Thiobacillus Ferrooxidans*.

Castruita *et al.* (2011) estudiaron la eliminación de arsénico en un reactor electroquímico de tipo filtro prensa y la eficiencia de eliminación se logró en menos de 10 minutos a una densidad de corriente de 15 A/m² y un caudal volumétrico de 7.64 L/min.

Nidheesh & Singh (2017) encontraron la respuesta del proceso de electrocoagulación tiene una eficiencia para descontaminar medios acuosos con arsénico, utilizando aluminio o hierro cuya eficiencia depende del pH. La coagulación química es menos eficiente que

la electroquímica, pero ambos procesos eliminan el arsénico. La lixiviación de arsénico del lodo es un peligro ambiental que puede mejorarse con métodos de coagulación efectivos. Aunque el proceso es eficaz, la pasivación de los electrodos es un inconveniente.

Fujita *et al.* (2009) estudiaron la solubilidad de las partículas de escorodita sintética estable burbujeando un gas oxidante en la mezcla de reacción que contenía altas concentraciones de sulfato ferroso y As^{+5} , y variando las fluctuaciones externas para convertir el ion ferroso a ion férrico en medio oxidante variando a largo plazo las variaciones de los factores ambientales externos que mostró la menor solubilidad de la escorodita pese al variar el pH del medio.

Escalera & Ormachea (2017) evaluaron la presencia de arsénico en aguas subterráneas de áreas suburbanas de Cochabamba, Bolivia, y la factibilidad técnica de procesos de remoción de arsénico en concentraciones peligrosas para la salud. Se encontró una correlación moderada entre el arsénico y el hierro, y se determinó que la eliminación del arsénico depende de las características fisicoquímicas del agua y puede lograrse mediante coagulación, adsorción, intercambio iónico, filtración y osmosis inversa.

Luján (2001) con la aplicación de hidrogel de hidróxido de aluminio redujo la concentración de arsénico en el agua y puede solucionar de manera fácil y económica el problema de las aguas que contienen arsénico en zonas de población dispersa. Los ensayos realizados en la región norte de Argentina han demostrado que esta propuesta es rentable en comparación con el tratamiento de agua con arsénico con equipos convencionales.

López-Guzmán *et al.* (2019) realizaron ensayos de electrocoagulación utilizando diferentes variables y se lograron una eficiencia de eliminación de arsénico del 100%. Los parámetros óptimos fueron densidad de corriente de 4.5 mA/cm^2 , pH inicial de 5, tiempo de tratamiento de 15 minutos y concentración de arsénico de $80 \text{ } \mu\text{g/L}$. La concentración final de arsénico estuvo por debajo del límite establecidos por la organización mundial de la salud (OMS).

García-Lara *et al.* (2014) encontraron el tiempo de tratamiento requerido para alcanzar el nivel de arsénico máximo permisible ($10 \text{ } \mu\text{g/L}$) en experimentos realizados por electrocoagulación, la transferencia de masa del material del electrodo producido en el

reactor es directamente proporcional al caudal de agua. El tiempo mínimo de tratamiento es de 150 segundos, densidad de corriente de 7 A/m^2 , y un caudal de agua 0.25 l/min .

Lakshmanan *et al.* (2009) encontraron que los ánodos de hierro producen Fe^{2+} y la eficiencia se logra en función del oxígeno disuelto y la producción de Fe^{2+} , independientemente del pH. A medida que aumenta el pH disminuye la producción de Fe^{2+} , la oxidación completa a Fe^{3+} reduce la concentración de oxígeno disuelto para dar $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{FeOOH}_{(s)}$. La oxidación incompleta de Fe^{2+} da como resultado una contaminación cruzada y una eliminación ineficaz.

García-Segura *et al.* (2017) mencionaron que la electrocoagulación es una tecnología sostenible para tratar aguas residuales con altas concentraciones de arsénico. Una distancia de 15 mm entre electrodos de acero inoxidable logró una eficiencia del 99.6% a una densidad de corriente de 50 A/m^2 . Es una alternativa más limpia para tratar efluentes industriales con arsénico.

Hakizimana *et al.* (2017) señalaron que la electrocoagulación tiene una alta eficiencia en la eliminación de contaminantes, versatilidad en el tratamiento de arsénico, baja formación de lodos y alta capacidad para eliminar arsénico tanto solubles como coloidales.

Mohora *et al.* (2018) encontraron que la celda de electrocoagulación eliminó el 96% del arsénico de las aguas subterráneas y cumplió con los estándares de agua potable de la OMS. Las condiciones óptimas fueron una densidad de corriente de 1.98 A/m^2 y un caudal de 12 L/h . Es importante mantener una densidad de corriente mínima para controlar el pH y asegurar la eficiencia de eliminación de arsénico.

Müller *et al.* (2019) demostraron que la eficiencia de eliminación de arsénico por electrocoagulación depende de la generación anódica eficiente y el transporte de Fe^{2+} . En un experimento, se encontró que el Fe^{2+} disminuyó continuamente en repetidos ciclos operativos, lo que no está relacionado con la contaminación del electrodo utilizado con una pureza del 92%.

Franco & Carro (2014) estudiaron la eliminación de arsénico en agua mediante procesos de coagulación y floculación con cloruro férrico, obteniendo una mejor respuesta en el arsénico oxidado. Se obtuvieron porcentajes de remediación de arsénico que variaron

desde 0 hasta 95 %. Las mayores remociones se lograron a pH entre 3 y 5, en soluciones oxidadas, pero la eficiencia disminuyó con dosis de cloruro férrico mayores a 50 mg/l.

Pérez & Barrado (2006) estudiaron la Lixiviación selectiva de arsénico en material sedimentario en Zimapán, Hidalgo, México. Se observaron altas concentraciones de Al y Fe en las extracciones secuenciales. La recuperación de los elementos estudiados fue mayor del 90% en ambos esquemas Tessier, pero la realizada en horno fue mejor (>98%) debido a que se hizo en sistemas de vasos cerrados sin pérdidas de analito.

Díaz *et al.* (2015) estudiaron la presencia de arsénico y hierro en suelos de la cuenca "El Divisorio" en Argentina. Se concluye que las reacciones de hidrólisis de silicatos, reacciones redox y adsorción/desorción en el suelo son los factores que controlan la liberación y concentración de arsénico en el agua en función del tiempo de residencia.

Song *et al.* (2017) sugirieron que la electrocoagulación es una tecnología prometedora para la eliminación rápida de arsénico de las aguas residuales, ya que implica reacciones electroquímicas y generación in situ de coagulante.

Morales *et al.* (2017) estudiaron el arsénico en aguas superficiales de la cuenca hidrográfica del río Sama, Tacna, Perú, encontraron concentraciones totales de arsénico inaceptables, con valores de pH aceptables. Esto puede resultar peligroso si se utiliza el agua no tratada para consumo humano o para regar cultivos.

Campos *et al.* (2014) indicaron que el arsénico en aguas subterráneas en Carancas y Huata está relacionado con dos posibles causas: en Carancas, la presencia de arsénico está asociada a un ambiente reductor del acuífero confinado, mientras que, en Huata, el arsénico está presente en medio oxidante cerca de la superficie freática

Loayza (2008) estudió las implicancias ambientales de la actividad minera en la zona de Ananea reveló que el arsénico supera los límites permitidos en muestras de sedimentos y sólidos totales disueltos. Se determinó que su presencia ocurre principalmente en la fase residual o litogénica, y recomendó una intervención inmediata debido a que también supera los límites permitidos en el agua según la norma peruana.

CAPÍTULO II

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

2.1 Identificación del problema

La Minería Artesanal e Informal del sector de Ananea es una actividad minera basada en la recuperación de oro por movimiento de morrenas auríferas tratadas por gravimetría utilizando aguas de la laguna Sillacunca, que luego de recuperar el oro tanto los sedimentos como el agua utilizada retornan directamente a la laguna Sillacunca y por rebose terminan en el río Ananea que se encuentra ubicada en la cabecera de la cuenca del río Ramis, las mismas que contienen una alta concentración de arsénico, ya que la actividad minera en esta zona no cuenta con plantas de tratamiento ni proyectos de mitigación.

Con la explotación de las morrenas auríferas inicia la liberación de arsénico de la superficie del suelo que permanecía como precipitados en sedimentos causado por los ciclos geoquímicos e hidroquímicos producto de la interacción agua-aire-suelo y la mineralización propia de la zona, el Arsénico liberado es movilizado e unido junto a sólidos totales suspendidos en los efluentes mineros hacia la laguna Sillacunca y al río Ananea.

La arsenopirita, piritita y otros sulfuros de hierro son las principales fuentes naturales de arsénico, se forman preferentemente en zonas con fuertes condiciones reductoras. Estos compuestos no son estables en medio oxidante, y se liberan sulfatos, óxidos de hierro y de esta forma, pasan a las aguas incrementando la biodisponibilidad de arsénico. Se produce la movilización del arsénico, en forma de arsenitos o arseniatos en función de las condiciones del medio. La concentración de estos oxianiones en el agua está regulada entonces por los procesos de adsorción-desorción sobre los óxidos metálicos y arcillas. Estos fenómenos de adsorción obedecen al estado de oxidación del arsénico, la

concentración, del pH, el fenómeno de óxido-reducción que se origina por el contacto del mineral con el oxígeno del aire y oxígeno soluble del agua, siendo las rocas de origen volcánico y sedimentario las que favorecen con mayor facilidad este tipo de reacciones.

El arsénico inorgánico es más tóxico que el organoarsénico para la biota acuática y terrestre. En caso de intoxicación de organismos no habituados a altas concentraciones de arsénico los efectos crónicos y agudos varían de individuo, población y comunidad y comprenden muerte, inhibición de crecimiento, fotosíntesis, reproducción y comportamiento.

El principal problema es determinar y evaluar la concentración de arsénico en agua y sedimentos del río Ananea y en las aguas de la laguna Sillacunca por la actividad minera que se realiza.

Las aguas del río Ananea desembocan en la cuenca del río Ramis, iniciando un proceso de oxidación, cuya reacción es perjudicial para la actividad agropecuaria generando daño en el ciclo de la cadena alimenticia, ya que la población del sector y la región son más vulnerables en su salud, por lo cual la aplicación de tecnologías de remediación contribuirá favorablemente en la solución del problema.

2.2 Enunciados del problema

El río Ananea enfrenta una contaminación por arsénico, con niveles que exceden los límites permisibles de las regulaciones ambientales. Esta contaminación es peligrosa para las plantas, los animales y los humanos que dependen de esta fuente de agua. La principal fuente de esta contaminación es la minería artesanal e informal que utiliza métodos de extracción de minerales ineficientes y descontrolados.

Pregunta general

¿Qué influencia tendrá la contaminación con arsénico del río Ananea, San Antonio de Putina originado por la minería artesanal e informal y la alternativa de remediación?

Preguntas específicas

¿Cuál es la concentración de Arsénico en aguas del río Ananea y su efecto?

¿Cuál es la concentración de Arsénico en sedimentos y su efecto?

¿Cuál es la alternativa de remediación de arsénico en aguas y sedimentos del río Ananea?

2.3 Justificación

La determinación de Arsénico disuelto en agua, precipitado de arsénico en sedimentos es una buena fuente para evaluar la contaminación del río Ananea. Los sedimentos son evaluados para determinar la concentración de Arsénico que nos permitirá conocer las zonas con altas concentraciones de arsénico que tienen efectos negativos sobre el río Ananea. La determinación de Arsénico en aguas y sedimentos permitirá contar con información respecto a la liberación y movilidad de arsénico en aguas del río Ananea y compararlos con los estándares de calidad de aguas y sedimentos según normas nacional e internacional, para posteriormente optar por métodos de remediación.

2.4 Objetivos

2.4.1 Objetivo general

Evaluar la contaminación por Arsénico en agua y sedimentos del río Ananea, San Antonio de Putina y alternativas de remediación

2.4.2 Objetivos específicos

- a. Determinar la concentración de Arsénico en el agua del río Ananea.
- b. Determinar la concentración de Arsénico en sedimentos del río Ananea.
- c. Proponer alternativas de remediación de aguas del río Ananea.

2.5 Hipótesis

2.5.1 Hipótesis general

Evaluando la contaminación por Arsénico de aguas y Sedimentos permitirá proponer alternativas de remediación para recuperar la calidad de aguas del río Ananea.

2.5.2 Hipótesis específicas

- a. Determinado la concentración de Arsénico en aguas del río Ananea que son generados por la actividad minera artesanal e informal permitirá cumplir con los estándares de calidad ambiental para aguas.



- b. Determinado la concentración de Arsénico en sedimentos del río Ananea que son generados por la actividad minera artesanal e informal permitirá cumplir con los estándares de calidad ambiental para suelos
- c. Seleccionando la alternativa de mitigación de la contaminación de las aguas por arsénico del río Ananea permitirá cumplir con los estándares de calidad ambiental para aguas.

CAPÍTULO III MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Lugar de estudio

El río Ananea se encuentra ubicado en el distrito de Ananea, de la provincia de San Antonio de Putina, departamento de Puno.

3.2 Población

El río Ananea abre su paso entre las actividades mineras artesanales e informales recibe vertimiento de los efluentes mineros.

3.3 Muestra

Se georreferenciaron dos puntos de monitoreo ubicados en el río Ananea, a 50 metros aguas abajo de la laguna Sillacunca y a 100 m río Ananea, aguas arriba de la desembocadura del río Lunar de Oro:

Tabla 1

Punto de monitoreo

Punto de monitoreo	Coordenadas wgs84
Punto A Laguna Sillacunca	N 8376323.53, E 446439.84
Punto B Río Ananea 100 m, aguas arriba con la confluencia con el río Lunar de Oro	N 8378498.09, E 441188.97.

Agua Superficial

Se recogieron muestras de agua utilizando tubos de falcón de 50 ml enjuagados con agua miliQ (desionizada) hasta obtener un volumen de 10 litros. La muestra se tomó a una

profundidad de 10 centímetros por debajo de la superficie del de agua. Todas las muestras se filtraron a través de una membrana millipore de 0.25 μm y se le preservó con 2 ml de ácido nítrico QP para evitar la adsorción de arsénico por el recipiente.

Sedimento

Se estableció método muestreo por incrementos para la recolección de muestras de sedimentos del río, seguidamente se fijó dos puntos de muestreo en el río.

Se recolecto dos muestras de sedimentos superficial para su análisis. de 250 gr (0 – 20 cm) se almacenó en una bolsa whirl pak para análisis químico en laboratorio. Se almacenó una muestra de 250 gramos en una bolsa Whirl-Pak para su análisis químico en el laboratorio. Se almacenó otra muestra de 2000 g en una bolsa ziplock para análisis fisicoquímico. Se recogieron muestras de sedimentos superficiales utilizando una cuchara de plástico.

3.4 Método de investigación

3.4.1 Método de investigación

Todas las muestras solo se analizaron por arsénico (As) utilizando reactivos de grado analítico de MERCK Certipur, agua desionizada ultrapura libre de trazas de metal análisis. La limpieza de materiales de vidrio y plástico se limpiaron empapándolos en agua tibia al 5% (v/v).) solución de ácido nítrico durante 6–7 h y enjuagado con agua desionizada ultrapura. El estándar de Arsénico para la calibración de ICP se preparó diluyendo el estándar Certipur de Merck (1000 ppm). Todos los resultados medidos se convirtieron de miligramos por litro y/o microgramos por litro a miligramos por kilogramo. La recuperación de Matrix Spike estuvo en el rango de 85 a 100%. El rendimiento del ICP-OES se verificó diariamente para garantizar que el instrumento cumpla con las especificaciones técnicas.

3.4.2 Diseño de investigación

El diseño de investigación fue experimental.

a) Determinación de variables

Para el presente trabajo de investigación, se usará un diseño factorial de 2k que para la contratación de hipótesis utilizando ANOVA con nivel de confiabilidad de 95% y un nivel de significación de 5%. Además, asegurando los supuestos de normalidad de

errores. Se realizarán pruebas experimentales de eliminación de arsénico mediante electrocoagulación.

Tabla 2

Matriz de variables del experimento

Variab les	Nivel (-)	Nivel (+)
Concentración inicial de Arsénico (C_0), mg/l	0.445	0.990
Tiempo de residencia (t), min	5	40
Densidad de corriente aplicada (DC), A/cm ²	2	7

Se realizaron ocho pruebas experimentales, considerando niveles mínimos y máximos, el mismo que se da a conocer en la tabla 3.

Tabla 3

Matriz de diseño de eliminación de Arsénico por electrocoagulación

Pruebas	Punto Central	Concentración de As (mg/l)	Tiempo	Densidad	Eliminación de As (mg/l)
			de residencia (minutos)	de corriente (A/cm²)	
1	1	-	-	-	Y111
2	1	+	-	-	Y211
3	1	-	+	-	Y121
4	1	+	+	-	Y221
5	1	-	-	+	Y112
6	1	+	-	+	Y212
7	1	-	+	+	Y122
8	1	+	+	+	Y222
9	1	0	0	0	Y000
10	1	0	0	0	Y000
11	1	0	0	0	Y000

Tabla 4

Matriz de diseño de eliminación de arsénico por electrocoagulación real

N° de prueba	Concentración de As (mg/l)	Tiempo de residencia (min.)	Densidad de Corriente (A/cm ²)	Eliminación de As (mg/l)
1	0.445	5	2	Y111
2	0,990	5	2	Y211
3	0.445	40	2	Y121
4	0,990	40	2	Y221
5	0.445	5	7	Y112
6	0,990	5	7	Y212
7	0.445	40	7	Y122
8	0,990	40	7	Y222
9	0.7175	22.5	4.5	Y000
10	0.7175	22.5	4.5	Y000
11	0.7175	22.5	4.5	Y000

3.5 Descripción detallada de métodos por objetivos específicos

3.5.1 Variables analizadas

a) Variable Independiente

- Concentración de Arsénico (mg/l)
- Tiempo de residencia (minutos)
- Densidad de Corriente (A/cm²)

b) Variable dependiente:

- Eliminación de arsénico en aguas (mg/l)

Tabla 5

Operacionalización de variables

Número	VARIABLES	DIMENSIÓN	INDICADORES
1	C: Concentración de arsénico alimentado a electrocoagulación	Concentración de arsénico en muestras de agua medido en mg/l	Cantidad de masa de arsénico eliminada del agua en %
2	T: Tiempo al cual se somete a la electrocoagulación	Tiempo de residencia medido en minutos	Cantidad de masa de arsénico eliminada del agua en %
3	DC: Densidad de corriente aplicado en la electrocoagulación	Cantidad de corriente medido en amperios	Cantidad de masa de arsénico eliminada del agua en %

3.5.2 Materiales y equipos

Materiales

- Tubo falcón 50 ml
- Bolsa almacenamiento whirl pak
- Bolsa de conservación ziploc
- Jarra plástico muestreo de agua
- Probeta graduada de 10ml, 20 ml, 50ml, 100 ml, 250 ml, 500ml, 1000ml Clase A
- Matraz aforado de 100 ml Clase A
- Puntas de plástico para micropipetas
- Argón de calidad 99.99%
- Vasos de precipitado 10ml, 50 ml, 100 ml, 250ml clase A
- Tubos de teflón con tapa para digestor microondas incluido el soporte
- Tubo de ensayo doble aforo 25 a 50 ml
- Tubos de ensayo de plástico de 10 ml

Reactivos

- Ácido Nítrico QP
- Ácido Clorhídrico QP
- Ácido sulfúrico
- Agua Ultrapura
- Filtro membrana 45 μ m
- Agua oxigenada 33% QP
- Etanol 96%
- Solución patrón de 1000mg/l de As
- Solución patrón de As 2 ppm de As+0.001 etanol
- Agua destilada

Equipos

- ICP Perkin Elmer Optima 7000 DV USA
- Refrigerante para ICP
- Muestreador
- Cabina de extracción de aire
- Micropipetas de 200,1000 y 5000 μ l
- Microondas para digestión completa, compresor y refrigerante
- Agitador rotatorio de 40 RPM
- Balanza analítica 0.0001 g de precisión
- Granatorio con precisión de 0.001g
- Cloruro férrico
- Hidróxido de sodio

3.5.3 Remoción de arsénico por electrocoagulación.

Elección del material del electrodo

La elección del material de los electrodos es equivalente al criterio del tipo de coagulante para el tratamiento de cada corriente de agua en particular.

Dado que el estado actual de la teoría de la coagulación no permite que los métodos de cálculo justifiquen sin ambigüedades la elección del tipo de coagulante, se

recomienda realizar comprobaciones experimentales preliminares, por ejemplo, mediante métodos de coagulación de prueba.

La elección de la dosis del coagulante generado.

La dosis de coagulante es la concentración mínima requerida del coagulante en la corriente tratada en g/m^3 (mg/l), a la que se produce una intensa floculación de hidróxidos metálicos, capaz de concentrarlos y eliminarlos en una fase separada (sedimento) debido a la interacción fisicoquímica con el arsénico.

$$D_{Fe} = \frac{g}{m^3}$$

La dosis de coagulante para procesos de electrocoagulación se expresó en unidades de cantidad de electricidad: C/litro (culombio por litro, ampere segundo por litro) o Ah/ m^3 (amperio hora por metro cúbico). La conversión de una unidad a otra se basa en la ley de Faraday, que relaciona la masa del metal disuelto electroquímicamente y la cantidad de electricidad utilizada para este proceso.

a) Determinar la dosis de coagulante de Fe.

$$m = \frac{M_{Fe} * I * \eta * t}{N * F}$$

Donde:

m= es la masa de coagulante gr

M_{me} = Peso molecular del metal (Al = 27 g/mol, Fe = 56 g/mol)

F= número de Faraday, F = 96500 A-seg/mol

I = Intensidad de corriente A

t = Tiempo (segundos)

η = salida de corriente (0.8-0.9)

N = Valencia de iones metálicos liberados en la solución. Para Fe^{+2} n = 2, y Al^{+3}

n = 3.

$$m = \frac{M_{Fe} * I * \eta * t}{N * F}$$

$$m = \frac{56 \frac{g}{mol} * 4A * 0.90 * 2400 \text{ seg}}{2 * 96500 \frac{A \cdot \text{seg}}{mol}} = 2.51 \text{ g Fe}$$

b) Consumo horario de hierro (g/m^3)

$$G_{Fe} = D_{Fe} * Q$$

$$G_{Fe} = 2.51 \frac{g}{m^3} * 0.004 \frac{m^3}{h} = 0.010 \frac{g}{h}$$

c) Determinación de la intensidad de corriente

$$I = \frac{G_{Fe} * 100}{k * t * n}$$

$$I = \frac{0.10 \frac{g}{h} * 100}{1.04 \frac{g}{A * h} * 0.67h * 90} = 0.16 \text{ A}$$

Equivalentes electroquímicos de hierro

$$k = \frac{Pm}{N * F}$$

$$k = \frac{56 \frac{g}{mol}}{2 * 26.8 \frac{A * h}{mol}} = 1.04 \frac{g}{A * h}$$

- Montaje de la celda de electrocoagulación a escala de laboratorio fase 2

Se montó la celda de electrocoagulación discontinuo de 2.1 litros, con la finalidad de hacer uso de la mínima cantidad de muestra representativa y capaz de ser electrocoagulada y que permita evaluar la eliminación de arsénico.

La celda tiene forma rectangular y las dimensiones son las siguientes:

$$\text{Ancho} = 10 \text{ cm, Largo} = 22 \text{ cm, Alto} = 12 \text{ cm.}$$

a) Material de Electrodo

Los materiales de electrodos que se utilizaron son electrodos de fierro y aluminio soluble de bajo desgaste, orientación vertical, posición paralela, conexión bipolar,

configuración plana, menor consumo energético, no son muy costosos y fáciles de conseguir en el mercado local.

b) Dimensiones de electrodos:

Las dimensiones de los electrodos de aluminio y fierro son de 9 cm de largo y 8 cm de ancho.

c) Numero de electrodos

Para determinar el número de electrodos se calcula a través de la siguiente formula:

$$N = \frac{\text{Altura de la celda cm}}{\text{Ancho de electrodo cm}}$$

$$N = \frac{9 \text{ cm}}{0.8 \text{ cm}} = 11 \text{ electrodos}$$

Es decir 6 ánodos y 9 cátodos.

d) El espesor requerido del ánodo, teniendo en cuenta su desgaste en un 80% y la vida útil en un 50%.

$$\delta = \frac{Q * D_{Fe} * n}{0.4 * \gamma * S}$$

$$Q/\text{día} = 0.004 \text{ m}^3/\text{h} * 24\text{h}/\text{día} = 0.096 \text{ m}^3/\text{día}$$

$$\delta = \frac{0.096 \frac{\text{m}^3}{\text{día}} * 0.010 \frac{\text{g}}{\text{h}} * 100 \text{ día}}{0.4 * 7.8 \frac{\text{g}}{\text{m}^3} * 0.0072 \text{m}^2} = 4.39 \text{ mm}$$

- Montaje de la celda de electrocoagulación a escala de laboratorio fase 3

El montaje en laboratorio consta de los siguientes elementos:

- Electrodos tipo Placa: Aluminio, hierro.
- Celda electroquímica de material acrílico transparente de 2.64 l
- Tanque decantador acrílico de 4 l
- 4 tanques de reactivo de acrílico
- Fuente de alimentación de corriente DC (0 – 200 A; 0 – 14V) Marca Joyim
- Pinza amperimétrica

El proceso de electrocoagulación en laboratorio compone de tres secciones:

- Sección de dosificación
- Sección de electrocoagulación
- Sección de decantación

- **Reactivos.**

- Ácido sulfúrico al 20%
- Cloruro de Sodio
- Solución de cal 50 g/l
- Agua de efluente minero

- **Fase experimental de la tercera fase del proceso de electrocoagulación:**

En esta fase experimental se arrancó, después de realizar las pruebas funcionales de la prueba en laboratorio montada, con caudal intermitente.

3.5.4 Aplicación de prueba estadística inferencial

Para probar la hipótesis, se empleó el diseño factorial 2³ para verificar la existencia de diferencia o no diferencia significativa entre experimentos, seguidamente se realizó mediante análisis de varianza (ANOVA), con un nivel de confianza del 95 %, luego de ello se realizó la verificación de supuestos de Normalidad, homogeneidad, independencia e interacción significativa a través del software estadístico Statgraphics Centurion XVI.I.

Asimismo, se realizó el modelo de regresión para ajustar los resultados experimentales está dada bajo el siguiente supuesto.

$$\%R = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_1X_3 + b_6X_2X_3 + b_7X_1X_2X_3 + \varepsilon$$

Dónde:

Variable respuesta: %R

Variables independientes: X₁, X₂ y X₃

Coefficientes a determinar del modelo: b₀, b₁, b₂, b₃...b₉

CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para dar respuesta a los objetivos generales y específicos se siguió los siguientes procedimientos:

4.1 Concentración de arsénico en agua y sedimento

Para la comparación de agua se utilizó:

Tabla 6

Estándar de calidad de agua-Perú.

Parámetro	D. S. No 004-2017-Minam
Arsénico (mg/l)	0.15

Para llegar a comparar los sedimentos se utilizó los siguientes estándares:

Tabla 7

Estándar de calidad de suelos (sedimentos)-Perú

Parámetro	D. S. No 002-2013-Minam
Arsénico (mg/kg)	50

4.1.1 Resultado de análisis de agua y sedimentos por arsénico

Tabla 8

Resultados de análisis de arsénico en aguas en el punto de monitoreo P – A

Punto de muestreo	Mes	Concentración de As (mg/l)
PUNTO-A	Marzo	0.990
	Abril	0.863
	Mayo	0.669
	Junio	0.445
	Julio	0.563
	Agosto	0.896
	Setiembre	0.984
	Octubre	1.095
	Noviembre	1.138
	Diciembre	1.186
	Enero	1.204
	Febrero	1.167

Tabla 9

Resultados de análisis de arsénico en aguas en punto de monitoreo P-B

Punto de muestreo	Mes	Concentración de As (mg/l)
PUNTO-A	Marzo	0.431
	Abril	0.413
	Mayo	0.337
	Junio	0.104
	Julio	0.085
	Agosto	0.365
	Setiembre	0.434
	Octubre	0.496
	Noviembre	0.517
	Diciembre	0.543
	Enero	0.568
	Febrero	0.532

En la tabla 8 y 9 se observa los resultados de análisis de laboratorio de arsénico en aguas en la unidad de medida en miligramos por litro (mg/l) codificados en laboratorio, observando que en el punto de monitoreo de aguas, punto de monitoreo P-A tiene el mayor resultado que es de 1.204 mg/l y el menor valor de 0.445 y en el punto de monitoreo P-B el mayor valor de 0.568 y el menor valor de 0.104 mg/l.

El detectó los siguientes procesos de arsénico en aguas:

1. Secuestro de As disuelto en formas sólidas en los meses de febrero a junio por la oxidación.
2. Transferencia masiva de As disuelto fuera del sitio a través del agua subterránea en los meses de agosto a enero.
3. Dilución de agua rica en As por agua baja en As en los meses de febrero a marzo.

Tabla 10

Resultado de análisis de arsénico en aguas en sedimentos P-A

Punto de muestreo	Mes	Concentración de As (mg/kg)
PUNTO-A	Marzo	118.027
	Abril	116.922
	Mayo	87.929
	Junio	61.760
	Julio	76.213
	Agosto	108.735
	Setiembre	133.976
	Octubre	167.054
	Noviembre	196.563
	Diciembre	218.356
	Enero	196.463
	Febrero	143.587

Tabla 11

Resultado de análisis de arsénico en aguas en sedimentos P-A

Punto de muestreo	Mes	Concentración de As (mg/kg)
PUNTO-B	Marzo	61.796
	Abril	51.664
	Mayo	32.210
	Junio	21.333
	Julio	46.943
	Agosto	78.028
	Setiembre	98.473
	Octubre	116.352
	Noviembre	142.213
	Diciembre	164.386
	Enero	146.424
	Febrero	94.862

En la tabla 10 y tabla 11 se muestran los resultados del análisis de laboratorio de arsénico en sedimentos, la concentración de arsénico en sedimento en el punto de monitoreo P-A fue de 218.356 mg/kg en concentración alta y de 61.760 mg/kg en concentración baja, y en el punto de monitoreo P-B en sedimentos presentó la concentración máxima de 164.386 mg/kg y la concentración baja de 21.333 mg/kg.

Existiendo concentraciones de arsénico en sedimentos ligeramente anómalas por cambio estacional en la localidad de Ananea, y la reducción del desarrollo de actividad minera en los meses de mayo, junio, julio, agosto por condiciones climatológicas severas.

4.1.2 Contenido de arsénico en agua y sedimento

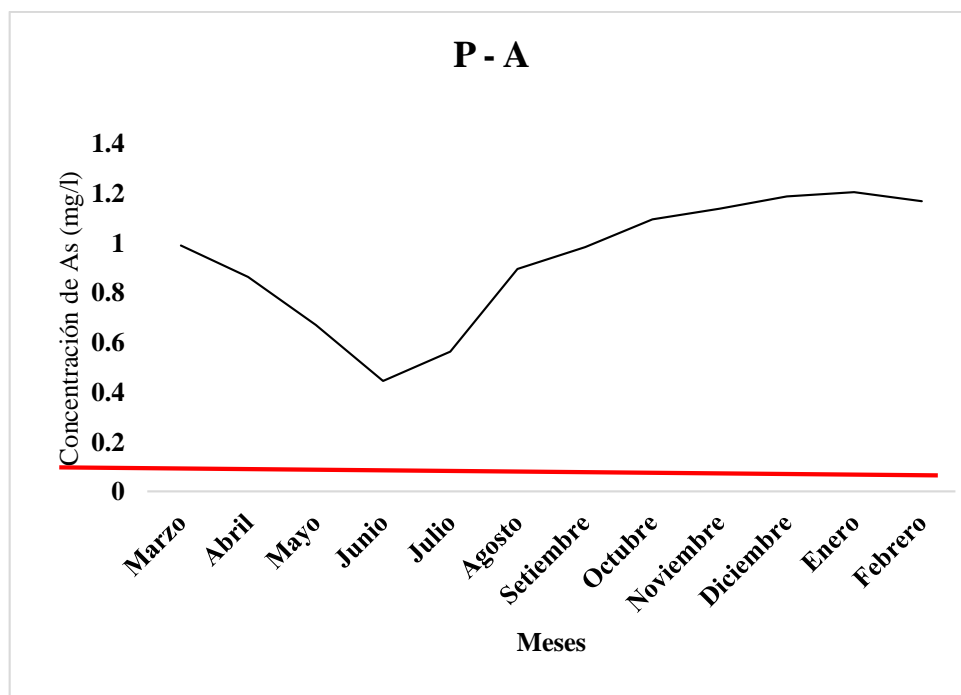


Figura 7. Comportamiento de arsénico en punto de monitoreo P-A

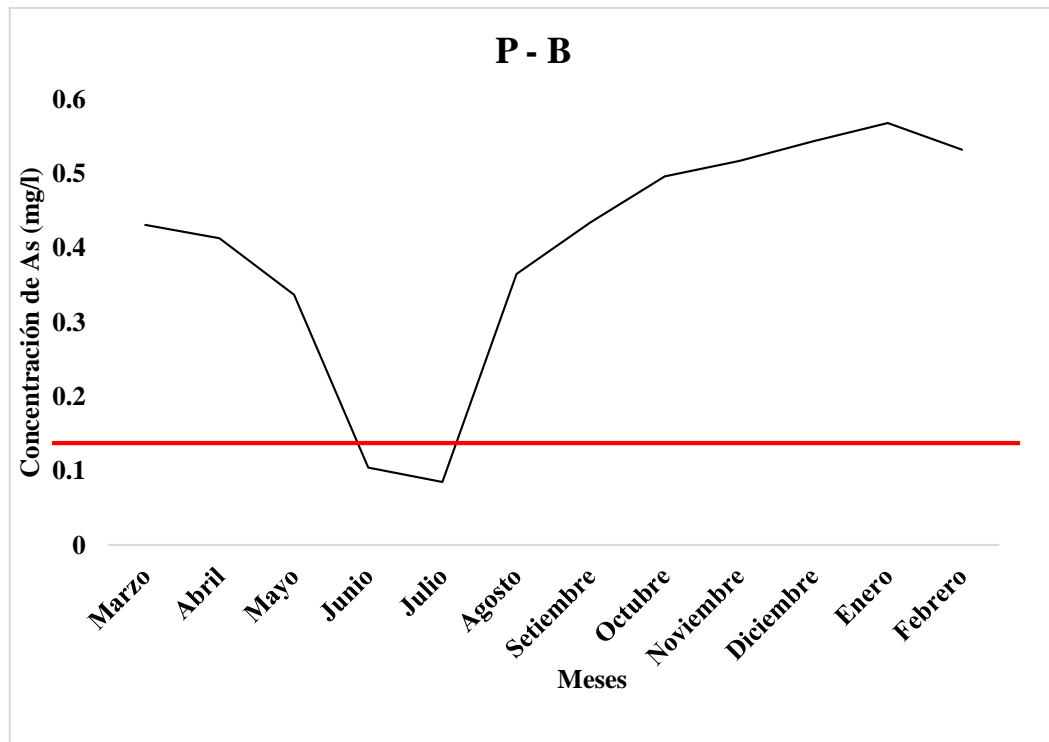


Figura 8. Comportamiento de arsénico en aguas punto de monitoreo P-B

En la figura 7 y 8 se observa la concentración de Arsénico en aguas en el puto de monitoreo P-A ubicada en la descarga de la laguna Sillacunca es de 0.445 a 1.204 mg/l cuyos valores están muy encima de los límites máximos permisibles del estándar de calidad ambiental nacional para aguas, mientras la concentración de arsénico en aguas en el punto de monitoreo P-B ubicada a 100 metros aguas arriba de confluencia al río Lunar de Oro es de 0.085 a 0.568 mg/l , en los meses de Junio y Julio la concentración de arsénico en estos meses es de 0.085 a 0.104 mg/l que se encuentra debajo de límite máximo permisible en estos meses hubo poca movilidad de agua por las condiciones climáticas del lugar (congelación de río Ananea), en los meses de marzo, abril y agosto se observa concentraciones de 0.337 a 0.431 mg/kg que son superiores a límite máximo permisibles del estándar nacional de calidad ambiental para aguas, por efecto de variación en las condiciones climatológicas.

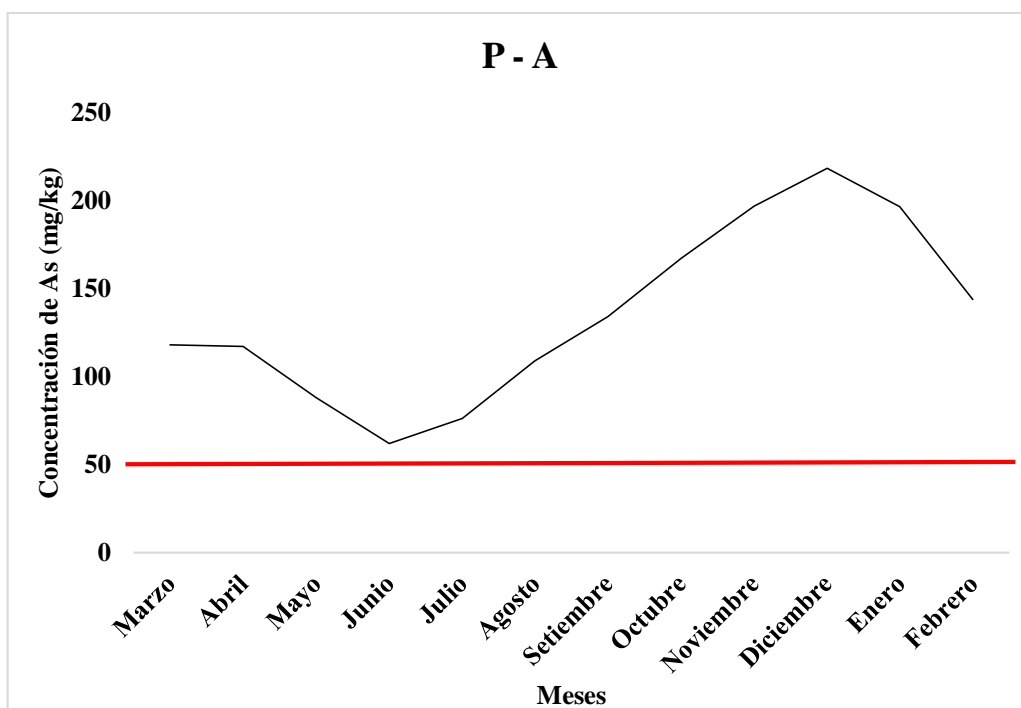


Figura 9. Comportamiento de Arsénico en sedimentos punto de monitoreo P-A

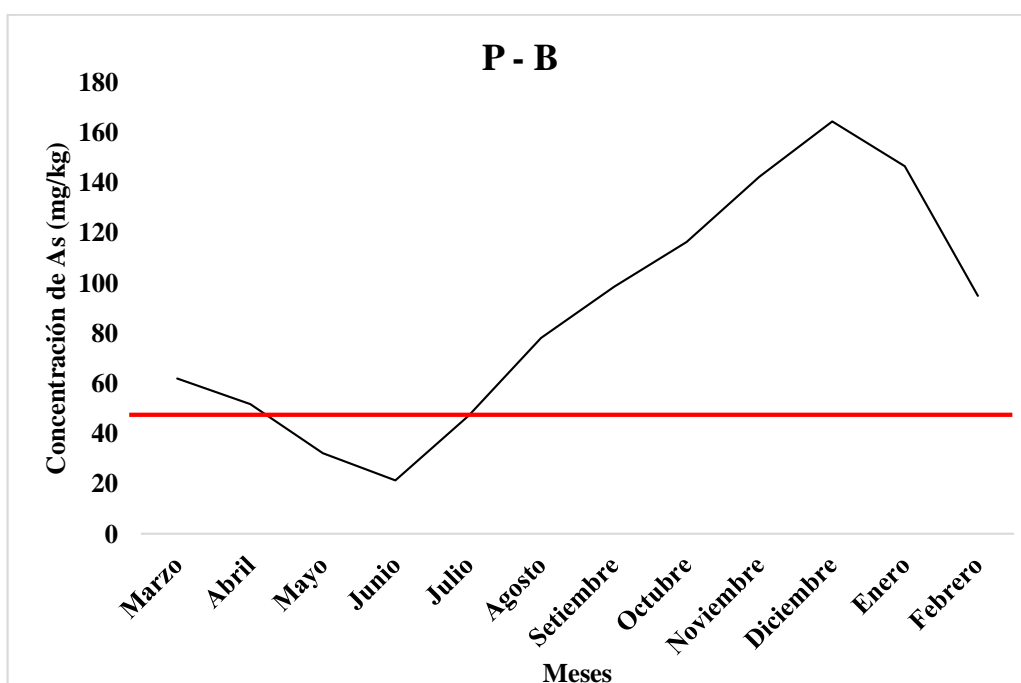


Figura 10. Comportamiento de Arsénico en sedimentos punto de monitoreo P-B

En la figura 9 y 10 se muestra que la concentración de Arsénico en los sedimentos en el punto de monitoreo P-A ubicada en la descarga de la laguna Sillacunca, está por encima de los límites máximos para suelos. Los valores oscilan entre 61.760 a 218.356 mg/kg. Por otro lado, en el punto de monitoreo P-B ubicado a 100 metros aguas arriba de confluencia al río Lunar de Oro es de 21.333 a 78.080 mg/kg. Durante los meses

de abril, junio y julio, la concentración de arsénico en los sedimentos del río Ananea supera los valores de los límites máximo permisibles, alcanzando valores de 21.333 a 164.386 mg/kg. Esta situación se debe a la falta de movilidad del agua del río causada por las condiciones climáticas como la congelación de río Ananea.

Durante los meses de marzo, abril y agosto se registraron concentraciones de arsénico en sedimentos de 51.664 a 78.028 mg/kg, los cuales exceden el límite máximo permisibles al estándar de calidad ambiental en el Perú. Estas concentraciones se atribuyen a las fluctuaciones en el clima y la actividad minera.

4.1.3 Evaluación alternativas tecnológicas para la remediación de agua del río Ananea.

Para la remediación del río Ananea se propone implementar medidas prevención para mejorar la calidad del agua del río Ananea y cumplir con los límites máximo permisible. La liberación de arsénico inicia con el contacto de agua-aire-FeOOH, durante el lavado de la morrena aurífera que contienen precipitados de arsenato férrico. Los efluentes de chute son vertidos directamente al río Ananea y que necesitan ser tratados para eliminar los sólidos totales en suspensión, precipitados de arsenato férrico disuelto en agua. Se utilizan métodos de tratamiento como la coagulación, floculación para mejorar la calidad del agua. Sin embargo, que hubo poca experiencia práctica en la aplicación de estos métodos de tratamiento.

Se propone las siguientes medidas de remediación:

Proceso de extracción minera por método de circuito cerrado de las aguas

El río Ananea recibió efluentes líquidos con alta concentración de sólidos totales suspendidos y arsénico disuelto debido a la exposición de precipitados al aire, lo que lo contaminó químicamente. Esto se debió a la erosión del agua que arrastró partículas sólidas después del lavado de la grava aurífera. El tratamiento implica retener el agua con sólidos totales suspendidos en pozas de sedimentación durante un tiempo prolongado para recuperar la calidad del agua. El agua clarificada en pozas se utilizó en la explotación minera después de someterse a un tratamiento químico para reducir los sólidos suspendidos y el arsénico. Se logró cumplir con los estándares de calidad ambiental para agua de río en la categoría C-IV.

a) Diseño de Pozas de desarenado, sedimentación, clarificación y secado

Las pozas son una parte importante del sistema de tratamiento de agua. Se utiliza para la remoción de arena, sedimentación, clarificación y secado. Estas pozas se diseñan para un funcionamiento adecuado y eficientemente.

b) Profundidad.

La eficiencia de las pozas de sedimentación está afectada por el grado de floculación de los sólidos suspendidos, el cual a la vez está en función del tiempo de residencia.

c) Dimensiones.

El volumen de la poza de sedimentación = A(área) x d(profundidad).

El tiempo de residencia es igual al volumen del tanque dividido por el caudal:

$$t = \frac{V}{Q} = \frac{Ad}{Q}$$

Se tiene que, el tiempo de retención teórico es directamente proporcional a la profundidad; por ello la eficiencia de eliminación de partículas suspendidas dependerá de la profundidad de las pozas.

La eficiencia de la eliminación sólido suspendida no está relacionado linealmente con el tiempo de retención.

Tabla 12

Pozas de sedimentación como esquema de eliminación

Poza	Ancho (m)	Largo (m)	Altura (m)	Volumen (m ³)	Caudal (m ³ /min)	Tiempo de llenado (min)
Desarenador	18	30	3	1620	9	180
Sedimentador 1	12	45	4	2160	9	240
Sedimentador 2	12	45	4	2160	9	240
Clarificador	14	40	4	2240	9	249
Secado	50	100	4	20000		

El método de tratamiento de arsénico y sólidos totales en suspensión del río Ananea consistió en desarenado, sedimentación y clarificación. Se utilizó coagulantes minerales como la cal y el cloruro férrico durante la fase de sedimentación para eliminar los sólidos en suspensión y el arsénico. Se formaron los compuestos como $[[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3]^{3+}$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_5]^+$, $[\text{Fe}_3(\text{OH})_2]^{7+}$, $[\text{Fe}_3(\text{OH})_4]^{5-}$. Las partículas suspendidas cargadas negativamente se unieron a las cargas positivas de los compuestos formados, que aceleró la adsorción y precipitación de flocs. Esto permitió la eliminación del 90% de los sólidos en suspensión en 7 días.

Para lograr el objetivo se adoptaron por las pozas de sedimentación como esquema de eliminación en dos etapas como sedimentación y clarificación en los siguientes pasos:

1. Eliminación de partículas suspendidas
2. Pre alcalinización para ajustar el pH óptimo a un nivel óptimo para la coagulación posterior.
3. Coagulación química con cal y cloruro férrico

La cantidad y composición del sedimento resultante dependieron de varios factores, como el volumen, la concentración de sólidos suspendidos, arsénico disuelto, variaciones estacionales, y la dosis de coagulantes y floculantes. Con el esquema de procesamiento propuesto, se obtuvo una producción de lodos de 0.1 % a 1% del volumen de agua tratada.

Siendo las etapas de purificación

Se utilizan tres tecnologías para eliminar el arsénico del agua: oxidación, coagulación y electrocoagulación.

Oxidación

La oxidación de As^{3+} a As^{5+} se realizó con NaOCl a pH 7 a 8, para esto se calculó la concentración flujo de NaOCl de 4.90 ml/h, para 6 l/h a agregar al agua del río, agitándolos de 15 a 20 minutos a 40 RPM mediante un agitador magnético.

a) Cálculo de dilución de hipoclorito de Sodio

Solución a preparar 6 litros a una concentración de 1%, densidad de solución 1005.3 gr/l.

1. Cálculo de la masa de solución a preparar:

$$m_2 = v_2 * \rho = 6l * 1005.3 \frac{gr}{l} = 6031.8 gr$$

2. Cálculo de cloro presente en solución

$$m_{2Cl_2} = \frac{m_2 * C_{Cl_2}}{100} = \frac{6031.8 gr * 1\%}{100\%} = 60.318 gr$$

La cantidad de cloro contenida en solución de hipoclorito de sodio con una concentración de 15%.

3. Determinar la masa de una solución de hipoclorito de sodio:

$$m_1 = \frac{m_{1Cl_2} * 100}{C_{1Cl_2}} = \frac{60.318 gr * 100\%}{15\%} = 402.12 gr$$

4. Cálculo de volumen de la solución requerida de hipoclorito de sodio: $\rho_2 = 1260 gr/l$

$$v_1 = \frac{m_1}{\rho_2} = \frac{402.12 gr}{1260 \frac{gr}{l}} = 0.319 l$$

b) Cálculo de dosificación de solución de hipoclorito de sodio al 1% para mantener una concentración de 7 mg/l en agua.

Dosis de cloro activo 7 mg/l, concentración de solución de trabajo 1%, densidad de solución de trabajo 1005.3 gr/l, flujo de agua 6 l/h.

$$m_1 = \frac{D_{Cl} * 100\%}{\eta} = \frac{7 \frac{mg}{l} * 100\%}{1\%} = 700 \frac{mg}{l}$$

$$m_h = \frac{m_1 * Q_1}{100} = \frac{700 \frac{mg}{l} * 6 \frac{l}{h}}{1000 \frac{mg}{gr}} = 4.9 \frac{gr}{h}$$

$$m_h = \frac{m_h}{\rho_1} = \frac{4.9 \frac{gr}{h}}{1005.3 \frac{gr}{l}} = 0.0049 \frac{l}{h} * \frac{1000ml}{l} = 4.90 \frac{ml}{h}$$

El As^{5+} se adsorbió más fácilmente sobre superficies de cloruro férrico (FeCl_3) que el As^{3+} y, por lo que requiere la oxidación seguida de adsorción para eliminar el arsénico. En la etapa de preoxidación de As^{3+} se empleó NaOCl como oxidante, y FeCl_3 como adsorbente de arsénico. La reacción entre arsénico y cloruro férrico es espontánea y de primer orden. Las concentraciones de As^{3+} y el oxidante empleado son importantes para eliminar el arsénico del agua. La reacción del cloro es más rápida que el peróxido de hidrógeno para oxidar As^{3+} a As^{5+} . Se logró oxidar entre un 50 % y un 57% de arsénico en aguas contaminadas del río con aire y oxígeno puro, logrando una oxidación completa de As^{3+} .

No se optó el uso de permanganato de potasio como oxidante por la concentración que se queda después de la oxidación, por la reglamentación ambiental establecida.

Coagulación-Floculación, Sedimentación

El cloruro férrico se utilizó como coagulante para desestabilizar los coloides del agua y neutralizar su carga eléctrica. Esto permitió que las partículas coloidales se agruparan en flóculos grandes que pudieron ser eliminados. El FeCl_3 se convierte en $\text{Fe}(\text{OH})_3$ al reaccionar con agua. El arsénico soluble se elimina del agua al precipitarse o coprecipitarse sobre los flóculos. Se utilizó hipoclorito de sodio durante el pretratamiento para oxidar As^{3+} a As^{5+} .

El arsénico es un metaloide con carga negativa, se adhiere a partículas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ con carga positiva y luego se eliminó del agua a través tres mecanismos:

- i) Adsorción de arsénico disuelto sobre la superficie de hidróxidos metálicos insolubles
- ii) Precipitación de compuestos de arsénico insolubles para formar hierro (FeAsO_4).
- iii) Oclusión y captura de arsénico adsorbido al formar hidróxidos metálicos.

Para encontrar parámetros de operación del proceso fue necesario identificar el pH, la dosis del coagulante y el tiempo de coagulación.

Coagulación con cal para la eliminación de arsénico

Se realizaron ensayos en 8 matraces enlenmeyer de 300 ml, utilizando 100 ml de muestra de agua que contenía 0.543 mg/l y 1.168 mg/l de arsénico. Se determinó que

la dosis óptima de lechada de cal como regulador de pH estaba entre 0.85% (m/v) a 1.8 % (m/v) para muestra de agua que contenían arsénico.

Se determinó la dosis de cal y se añadieron 0,85 mg de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y 1,8 mg/l de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a cada 100 ml de muestra de agua a 5 °C, se agitaron durante 25 minutos, hasta que el pH se estabilice en 8,5.

Se dejó reposar el contenido de cada Enlenmeyer durante 30 minutos, se filtró y se analizó el contenido de arsénico utilizando un instrumento ICP-OES OPTIMA 7000.

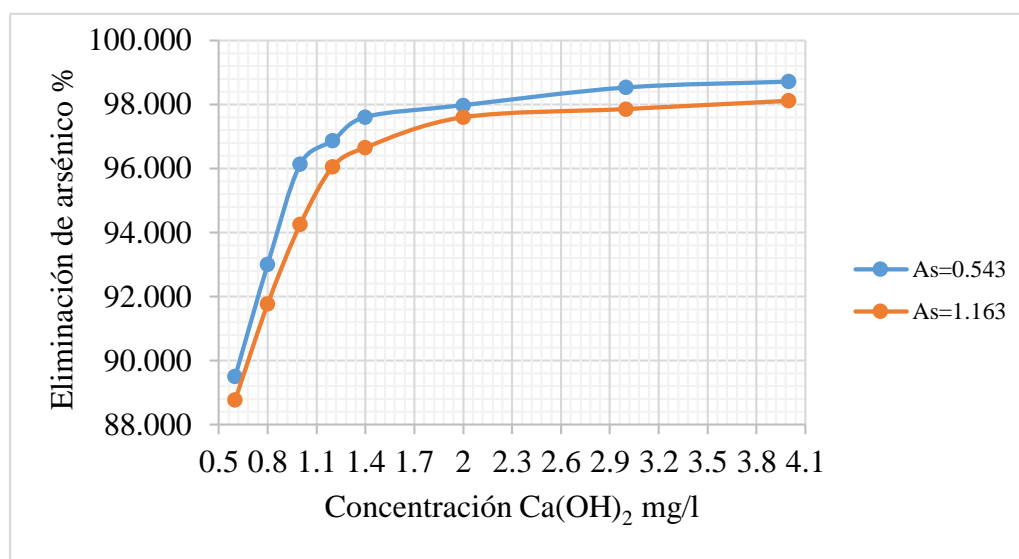


Figura 11. Eficiencia de eliminación de arsénico

Se logró una eficiencia de eliminación de arsénico del 96 % con una relación de $\text{Ca}^{2+}/\text{As}^{+5}$ de 1.50 tal como se observa en la figura 11.

La dosificación óptima de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como coagulante es de 14 mg/l y 40 mg/l con la adición de floculante magnafloc del 10% al 2%, para la concentración inicial de arsénico de 0,543 mg/l y 1.169 mg/l se obtuvo una concentración final de arsénico 0.007 mg/l, 0.022 mg/l. Aunque a una concentración superior a 40 mg/l de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, se mejoró la eficiencia de eliminación de arsénico para concentración inicial alta. La eficiencia de eliminación de arsénico aumento de 90% a 100% para una concentración inicial de arsénico 0.543 mg/l. Sin embargo, no se logró eliminar completamente una concentración inicial alta de arsénico 1.168 mg/l en las condiciones examinadas. La dosis apropiada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para reducir la concentración de arsénico de 0.543 mg/l es de 12 mg/l, pero la dosis no redujo la concentración inicial de arsénico de 1,168 mg/l. La eficiencia de eliminación de arsénico aumentó de 80 % a 90% con la

dosificación óptima de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que disminuyó de 14 mg/l y 30 mg/l a 12 mg/l y 25 mg/l a una concentración inicial de 0.543 mg/l, 1.163 mg/l. Sin embargo, no disminuyó para la concentración inicial de 1.169 mg/l de arsénico. La eliminación de arsénico a baja concentración inicial fue mayor que a la alta concentración inicial de arsénico.

Coagulación con cloruro férrico $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

a) Concentración de cloruro férrico

La dosis de cloruro férrico se basa en la concentración de arsénico en el agua a tratar y la cantidad de hidróxido de hierro (III) formado durante la hidrólisis de sales. Cuando la concentración de arsénico en el agua a tratar es menor o igual a 1.2 mg/l, se agregó la cantidad adecuada de precipitante para obtener entre un 0.05% y un 0.1% en peso de hidróxido de hierro (III) del volumen agua tratada. Se encontró que la eliminación de arsénico fue mayor a una concentración de 14 mg/l, en comparación con 5 mg/l de cloruro férrico. Con 14 mg/l se logró una concentración final de arsénico de 0.014 mg/l. Se recomendó utilizar una concentración de 14mg/l de cloruro férrico para una eliminación óptima de arsénico. Tal como se observa en el cálculo siguiente:

$$\frac{14\text{mgFe}^{3+}}{L} + \frac{1\text{grFe}^{3+}}{1000\text{mgFe}^{3+}} + \frac{1\text{molFe}^{3+}}{55.85\text{grFe}^{3+}} + \frac{1\text{mol FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1\text{molFe}^{3+}} + \frac{270.30\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1\text{mol FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$$
$$= 0.068\text{gr FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Durante la eliminación de arsénico que se realizó mediante la precipitación se formó $\text{Fe}(\text{OH})_3$ de alta dispersión, convirtiéndose en un gel que capturó el arsénico. Se homogenizó el agua contaminada con arsénico mecánicamente en un vaso de precipitados durante 5-10 minutos. Luego se agregó una cantidad específica de coagulante y se dejó reposar hasta que se obtuvo una separación entre una solución homogénea y un precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ con arseniato ($\text{FeAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

b) Aplicación de la dosis en prueba:

Datos.

- Dosis de cloruro férrico: 40 gr/l (0.040kg/m³)
- Densidad : 1086 gr/cm³
- Caudal de tratamiento : 5 m³/seg

c) Cálculo de la dosis de cloruro férrico: 40 mg/L (0.040 kg/m³).

Calculamos la cantidad necesaria de reactivo para una dosis de 40 gr/l, o 0.040 kg/m³ para la sustancia activa. Dado que la concentración inicial de FeCl₃ es 42 %. Entonces, por metro cúbico de aguas residuales, o por litro, tendrá que ser:

$$D_{FeCl_2} = \frac{0.040 \frac{kg}{m^3} * 100\%}{42\%} = 0.09524 \frac{kg}{m^3}$$

95.24 gramos por 1000 litros de aguas para cloruro férrico comercial, o 952.4 miligramos por litro.

La dosis de solución calculada de cloruro férrico, para una solución de 10%, la densidad de 1086 kg/m³.

$$V_{FeCl_3} = \frac{0.09524 \frac{kg}{m^3} * 100\%}{1086 \frac{kg}{m^3} 10\%} = 0.0088 \frac{m^3}{m^3}$$

8.8 mililitros de una solución al 10% de cloruro férrico por litro de agua.

d) Dilución de Cloruro férrico:

Se diluyó la solución concentrada de cloruro férrico de 42% como mezclando con agua.

$$A = C * G_C * \left[\left(\frac{C_{\%}}{D_{\%}} \right) - 1 \right]$$

$$A = 1 * 1460 * \left[\left(\frac{42}{10} \right) - 1 \right] = 4672 \text{ ml}$$

$$A = D * G_D * \left[1 - \left(\frac{D_{\%}}{C_{\%}} \right) \right]$$

$$4672 = D * 1086 * \left[1 - \left(\frac{10}{40} \right) \right] = 5.7 \text{ l}$$

e) pH

Según los resultados de la prueba de jarras figura 12, el pH óptimo de FeCl₃ como coagulante y con un pH ácido y alcalino alto, el efecto de pH se redujo.

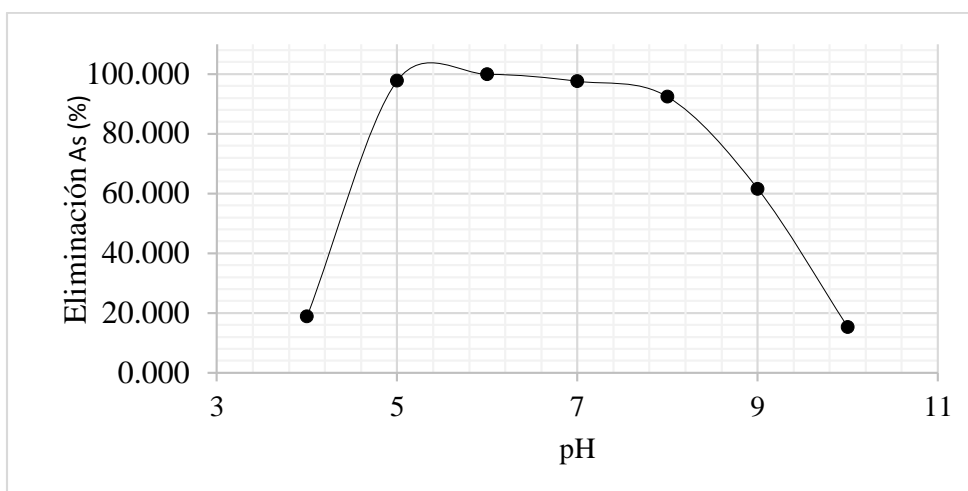


Figura 12. pH óptimo de FeCl₃ como coagulante y con un pH ácido y alcalino alto

f) Efecto de cloruro férrico en la eliminación de arsénico

El efecto de la concentración inicial de arsénico sobre la eficiencia de la eliminación de arsénico durante la coagulación con FeCl₃ (0-60 mg/l) a pH 7.

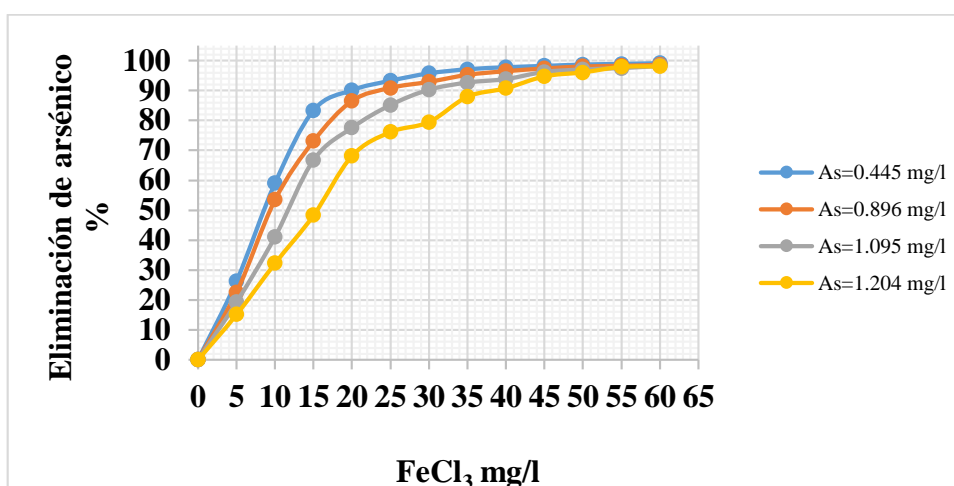


Figura 13. Eficiencia de la eliminación de arsénico

Se eficiencia de eliminación de arsénico alcanzó el 90 % figura 13, con una relación de Fe³⁺/As⁺⁵ de 1.50.

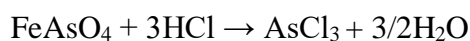
La dosis óptima de FeCl₃ como coagulante es de 40 mg/l con la adición de floculante magnafloc 10 al 2%. Las pruebas se realizaron a diferentes concentraciones iniciales de arsénico (0,445, 0,896, 1,095 y 1,204 mg/l) y se obtuvo una concentración final de arsénico de 0,004 mg/l, 0,014 mg/l, 0,020 mg/l, 0,024 mg/l, 0,024 mg/l. Con una concentración superior a 40 mg/l de FeCl₃, se mejoró la eliminación de arsénico de

90% a 100% para una concentración inicial de arsénico de 0.445 mg/l. No se pudo eliminar completamente el arsénico en altas concentraciones iniciales. La dosis óptima de FeCl₃ disminuyó a 20 mg/l, 25 mg/l, 30 mg/l para concentraciones de arsénico de 0.445 mg/l, 0.896 mg/l, 1,095 mg/l de arsénico, pero no para una concentración inicial de 1,204 mg/l de arsénico. La eliminación de arsénico aumentó de 60 % a 80% y la dosis óptima de FeCl₃ se redujo de 20 mg/l, 25 mg/l a 15 mg/l, 20 mg/l para una concentración inicial de 0,445 mg/l, 0,896 mg/l. La concentración inicial de 1,095 mg/l y 1,204 mg/l de arsénico no disminuyó, pero se observó que la eficiencia de eliminación fue mayor cuando la concentración era baja comparado con la concentración inicial alta.

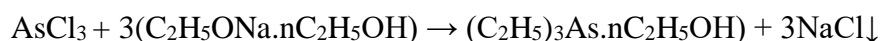
4.1.4 Tratamiento de precipitados de arsénico

Producción de Arsénico de alta pureza a partir de Arsenato férrico

El precipitado FeAsO₄, se digestó con HCl obteniéndose el AsCl₃.



Posteriormente obtener se hizo reaccionar con Metilato de Sodio.



Se logró mediante la interacción de trialquilarsenito (R=CH₃) con hidracina de calidad industrial.



El proceso se llevó a temperatura de 50 °C, a presión atmosférica, a una relación molar de trialquilarsena a hidrazina de 1:3 a 1:6. El uso de menos de 3 moles de hidrazina no garantizó la integridad del proceso, y el uso de un agente reductor en cantidades de más de 3,2 moles condujo a un gasto excesivo injustificado de materias primas y a la complicación de algunas operaciones tecnológicas.

Durante el proceso, se formó un producto sólido As amorfo, que se aisló fácilmente de la masa de reacción mediante filtración.

El proceso de recuperación con hidrazina se llevó a cabo a una temperatura de (70 - 100) °C en un reactor de acero inoxidable a presión atmosférica.

Mantener el proceso por debajo de 70 °C en el primer caso no garantiza la conversión completa de los reactivos, y elevar la temperatura por encima de 100 °C y 150 °C no es aconsejable y solo conduce a un mayor costo del proceso.

Se inmovilizó el arsénico por completo en una masa sólida y menos peligrosa en forma de arsénico elemental y los desechos orgánicos se enviaron a incineración.

4.1.5 Comparación de las tecnologías de eliminación de arsénico en el área de estudio

Al seleccionar una tecnología para eliminar el arsénico en el agua, es importante considerar la concentración del arsénico, el rendimiento del proceso, cumplimiento de los límites de permisibles, la flexibilidad y confiabilidad del tratamiento. Además, se debe contemplar los parámetros económicos y los costos de operación y mantenimiento. El arsénico es el principal contaminante en el río Ananea y es más móvil y disponible en el agua, y en los sedimentos. No se puede eliminar mediante tecnologías de coagulación-floculación, oxidación-reducción, intercambio iónico, precipitación, procesos de membrana y adsorción. Se requiere una tecnología de remediación que integre estos procesos para lograr estándares de calidad ambiental del agua y los sedimentos. Se propone el uso de la tecnología de electrocoagulación debido a sus bajos costos operativos y su capacidad de adaptarse fácilmente a los procesos de remediación.

4.2 Análisis estadístico del proceso de electrocoagulación como alternativa de remediación para la recuperación del río Ananea por contaminación de arsénico

4.2.1 Efecto de los parámetros operativos

Se observó los resultados del diseño factorial 2^3 en la tabla 13 para la eliminación de arsénico con los factores de concentración de arsénico, tiempo de residencia, densidad de corriente que influyeron en el rendimiento del proceso de electrocoagulación.

Tabla 13

Eliminación de Arsénico en mg/l según diseño experimental

Prueba No	Concentración Inicial de As (mg/l)	Tiempo de residencia (minutos)	Densidad de Corriente (A/cm²)	Concentración final de As (mg/l)
1	0.445	5	2	0.008
2	0.990	5	2	0.014
3	0.445	45	2	0.243
4	0.990	45	2	0.008
5	0.445	5	7	0.011
6	0.990	5	7	0.010
7	0.445	45	7	0.021
8	0.990	45	7	0.028
9	0.7175	22.5	4.5	0.004
10	0.7175	22.5	4.5	0.005
11	0.7175	22.5	4.5	0.011

4.2.2 Análisis de varianza

Los resultados de ANOVA del diseño factorial 2^3 tabla 14, determinaron que los factores concentración y densidad de corriente no tienen un efecto estadístico significativo a los niveles estudiados y para un nivel de confianza de 95%. Sin embargo, el tiempo de residencia sí mostró una significancia estadística de 3.91% que es menor al 5%, como se muestra en la tabla 14, con un nivel de significancia del 5% para esta prueba. Esto significa que los factores o interacciones cuyos valores-p menor que 0.05, son significativamente diferentes de cero.

Tabla 14

Análisis de Varianza para concentración final arsénico

Fuente	Suma de Cuadrados	G	Cuadrado Medio	Razón -F	Valor-P
A: Concentración As	0.0143651	1	0.0143651	9.98	0.0509
B: Tiempo Residencia	0.0177661	1	0.0177661	12.35	0.0391
C: Densidad Corriente	0.0125611	1	0.0125611	8.73	0.0598
AB	0.0136951	1	0.0136951	9.52	0.0539
AC	0.0130411	1	0.0130411	9.06	0.0572
BC	0.0110261	1	0.0110261	7.66	0.0697
ABC	0.0127201	1	0.0127201	8.84	0.0589
Error total	0.00431712	3	0.00143904		
Total (corr.)	0.099492	10			

Los resultados de la tabla 14, refieren que se obtuvieron los siguientes resultados:

- R-cuadrada = 95.6608 por ciento
- R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 85.5361 por ciento
- Error estándar del est. = 0.0379347
- Error absoluto medio = 0.0176364
- Estadístico Durbin-Watson = 1.82559 (P=0.8112)
- Autocorrelación residual de Lag 1 = -0.157983

La tabla de Análisis de varianza particiona por la variabilidad de Concentración Final en piezas separadas para cada uno de los efectos muestra significancia estadística a un p menor de 0,05 y un nivel de confianza del 95,0%.

El porcentaje de ajuste del modelo de predicción con los datos reales en el análisis de ANOVA en la Tabla 14, para la eliminación de arsénico por electrocoagulación utilizando electrodos de aluminio, hierro, que se encontró (R^2) eran de 95,6608%.

4.2.3 Interacción de variables

Tabla 15

Efectos estimados para la eliminación de Arsénico (mg/l)

Efecto	Estimado	Error Estd.	V.I.F.
promedio	0.033	0.00825815	
A: Concentración As	0.06	0.0193671	1.0
B: Tiempo residencia	-0.0695	0.0193671	1.0
C: Concentración Final As	-0.0545	0.0193671	1.0
AB	-0.058	0.0193671	1.0
AC	-0.056	0.0193671	1.0
BC	0.0495	0.0193671	1.0
ABC	0.055	0.0193671	1.0

Esta tabla 15 muestra las estimaciones para cada uno de los efectos estimados y las interacciones, el error estándar de cada uno de estos efectos, el cual mide su error de muestreo. 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 sería entre efectos.

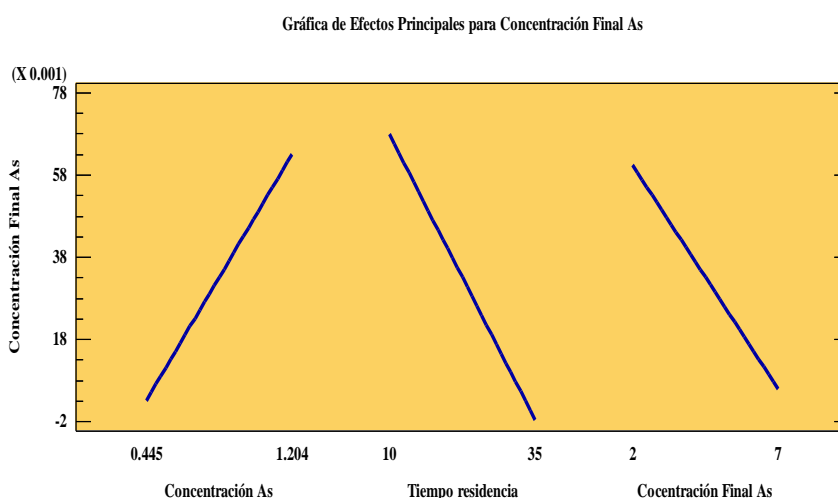


Figura 14. Gráfico de los efectos principales para la eliminación de arsénico

Los efectos principales y la interacción presentada en el sistema, se ilustran en la figura 14. Los resultados indican que, bajo las condiciones experimentales, la

concentración de arsénico y la densidad de corriente tienen un efecto estadístico significativo en la eliminación de arsénico. Sin embargo, se observa una tendencia del incremento de la eficiencia de eliminación de arsénico al incrementar el tiempo de residencia e incrementar la concentración de arsénico en la alimentación. Es así que se observa la tendencia de los efectos principales, a una concentración de 0.445 mg/l de Arsénico se logra alcanzar mayor disminución de la concentración de arsénico, en un tiempo de residencia de 35 minutos y a una densidad de corriente 4.5 A/cm².

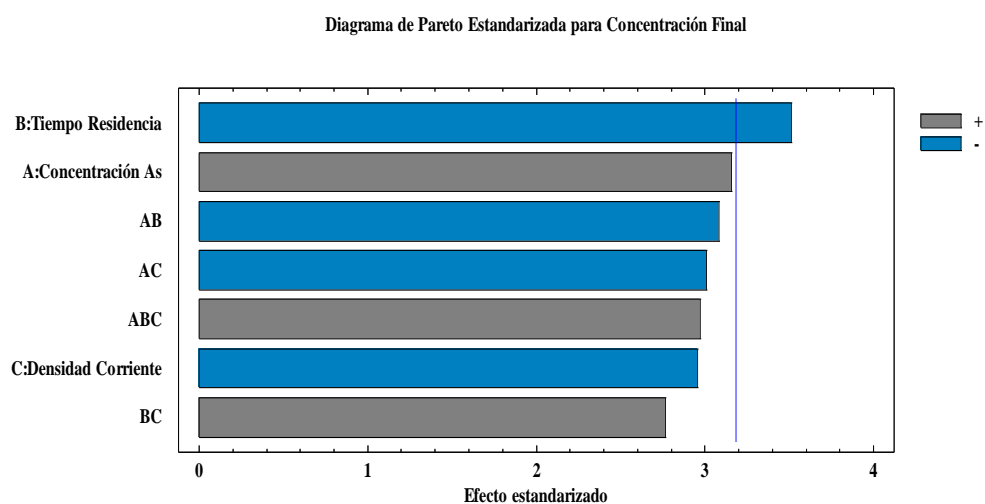


Figura 15. Diagrama de Pareto para eliminación de arsénico

La influencia en la respuesta del sistema ante cambios en las variables se observa claramente y de manera estandarizada en el diagrama de Pareto de la figura 15 evaluado mediante el software Statgraphics Centurión XVII.I. En dicho diagrama se confirma que el tiempo de residencia en el proceso de electrocoagulación para la eliminación de arsénico de las aguas del río Ananea es la variable de mayor predominio que tiene sobre la respuesta. La variable Concentración As, Densidad de Corriente e interacciones no sobrepasan el límite estadístico de t representa un aporte insignificante, por lo cual la interacción concentración con tiempo de residencia, concentración con densidad de corriente, tiempo de residencia y densidad de corriente.

4.2.4 Modelo de regresión

El modelo de regresión de la eliminación de arsénico para el diseño factorial está dada por:

Tabla 16

Coefficientes de regresión para electrocoagulación

Coefficiente	Estimado
constante	-0.256874
A: Concentración As	0.58419
B: Tiempo residencia	0.0072999
C: Concentración Final As	0.0386305
AB	-0.0165481
AC	-0.0816864
BC	-0.00111988
ABC	0.00231884

La ecuación de modelo de regresión obtenido es:

$$\text{Concentration Final As} = -0.256874 + 0.58419 * C_o + 0.0072999 * TR + 0.0386305 * C_f - 0.0165481 * C_o * TR - 0.0816864 * C_o * C_f - 0.00111988 * TR * C_f + 0.00231884 * C_o * TR * C_f$$

En donde los valores de las variables están especificados en sus unidades originales. Matriz de correlación para los efectos estimados

Tabla 17

Matriz de correlación

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
(1) Promedio	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
(2) A: Concentración Inicial de As	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
(3) B: Tiempo de residencia	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
(4) C: Densidad de Corriente	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
(5) AB	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00
(6) AC	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00
(7) BC	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00
(8) ABC	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00

En la tabla 17 se da a conocer la matriz de correlación con un diseño perfectamente ortogonal, lo que refiere no hay correlación entre ninguno de los efectos, en consecuencia, esto significa que se obtendrán estimados limpios para todos esos efectos.

4.2.5 Optimización del proceso de eliminación de arsénico

La superficie de respuesta del modelo gráfico indicado en la figura 16, mientras que una variable se mantiene fijo en el centro, las otras dos variables obtienen valores entre los contornos determinados. El gráfico de superficie y contorno de respuesta es una función de la variable mantenida fija y dos variables que tienen valores entre los contornos.

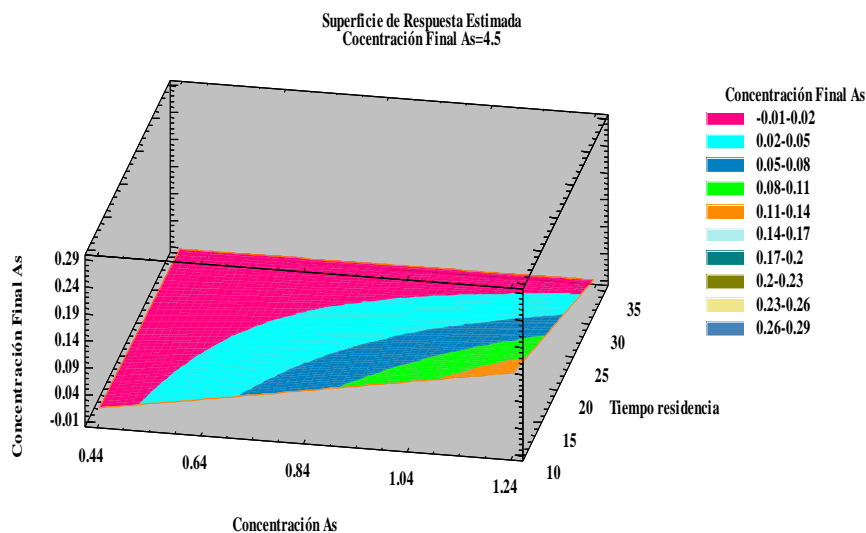


Figura 16. Superficie de respuesta estimada

El análisis de superficie de respuesta muestra que la concentración de arsénico en agua tiene un efecto positivo significativo en el proceso Fig. 16, seguida del tiempo de residencia. Sin embargo, la densidad de corriente en la electrocoagulación no mostró una significancia estadística destacable. Como se observa en el comportamiento de las superficies Figura 16 y Figura 17, su efecto es poco relevante en todo el proceso, es decir, a mayor concentración se obtuvo mayor tiempo para la eliminación de arsénico.

La variabilidad aleatoria en la respuesta ajustó el efecto de la concentración de arsénico en el proceso de electrocoagulación. Se observó una diferencia entre los niveles de baja y alta concentración de arsénico en agua que varió de 0.445 mg/l a 1.204 mg/l).

Las líneas de contorno en la superficie de relación concentración-tiempo de residencia muestran la región óptima del proceso de la electrocoagulación como se muestra en la figura 18. Se sugiere aumentar gradualmente la concentración hasta encontrar el punto en que haya una disminución en el cambio de la concentración final de arsénico. Este punto representa la mejor condición de operación del proceso de electrocoagulación con el sistema y la configuración evaluados.

El programa generó un modelo matemático a partir de datos experimentales. Este modelo encontró los valores óptimos de las variables en estudio, como las

concentraciones iniciales de arsénico de 0.445 mg/l y 1,204 mg/l, y el tiempo de 5 a 40 minutos. La densidad de corriente se mantuvo constante en 4.50 A/cm², lo que logró una eliminación de 0.008 mg/l de arsénico.

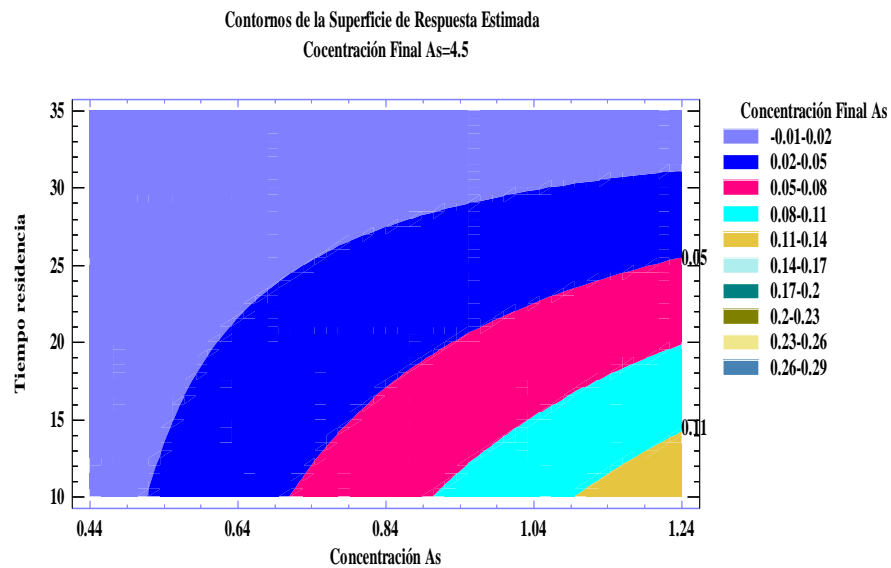


Figura 17. Comportamiento de Arsénico cuando varía la concentración y tiempo de residencia manteniendo constante la densidad de corriente a 4.5 A/cm²

4.2.6 Localización de punto óptimo

En tabla 23, se muestran las combinaciones de los niveles de los factores, la cual maximizan el porcentaje de remoción (%R) de As (V).

Tabla 18

Parámetros óptimos para la remoción de Arsénico

	Bajo	Alto	Óptimo
Concentración de Arsénico (mg/l)	0.445	1.204	0.8245
Tiempo de residencia (min.)	5	40	22.5
Densidad de Corriente (A/cm ²)	2.0	7.0	4.50

Se utilizaron los valores óptimos de las variables independientes para maximizar la eliminación de arsénico. Según la ecuación de modelo de regresión, se logró una concentración de arsénico de 0.008 mg As/L en 22.50 minutos. Esto está por

debajo del límite establecido por el Estándar de Calidad Ambiental para el Agua, que es de 0.15 mg As/L según el D.S. No 004-2017-MINAM.

4.2.7 Estandarización del proceso de electrocoagulación

En el rango móvil se observará un punto fuera de 3.00 desviaciones estándar de la línea central. Por lo cual el proceso se encuentra fuera de control, en este caso fue necesario investigar las causas y tomar las acciones correctivas.

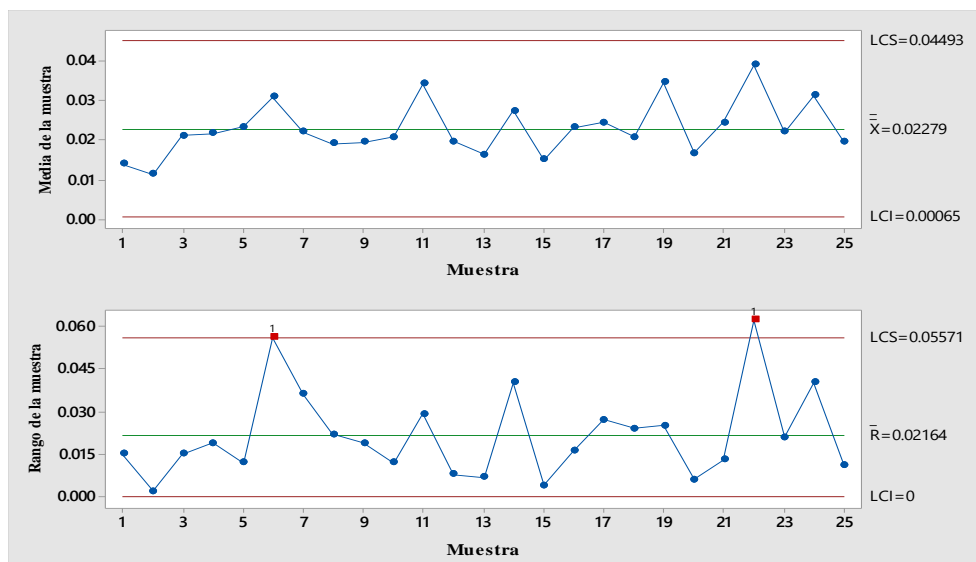


Figura 18. Gráfico de Control

4.3 Discusión

Se realizó una investigación para determinar cómo diferentes niveles de pH, desde 5.5 hasta 9 afectan la capacidad de eliminación de arsénico a concentraciones iniciales de 0.543 mg/l y 1.169 mg/l utilizando una concentración de FeCl_3 de 40 mg/l. En este estudio, se encontró que el pH óptimo para eliminar el arsénico es de 7. Se observó que, tanto en pH ácido como en pH alcalino alto, el coagulante tuvo un efecto reducido. El pH afecta la eficiencia de remoción de arsénico debido a la solubilidad de los hidróxidos amorfos sólidos de iones férricos. La formación de flóculos a pH 7 es estable. Los resultados del presente estudio son superiores que los obtenidos en un estudio anterior realizado por (Franco & Carro, 2014).

Al aumentar la dosis FeCl_3 como coagulante, se logró una eficiencia de 90% en la eliminación de arsénico para una concentración inicial de arsénico de 0,445 a 1.204 mg/l. El FeCl_3 convierte el arsenato soluble en productos insolubles, que luego se eliminan por

coagulación y precipitación. Esto se debe a que el arseniato existe como anión monovalente, $H_2AsO_4^-$, y anión divalente, $HAsO_4^{2-}$, mientras que el arsenito se encuentra en su forma sin carga, H_3AsO_3 , en la mayoría de las condiciones de pH.

La electrocoagulación es eficaz para descontaminar el agua con altas concentraciones de arsénico con parámetros óptimos de 0.7175 mg/l de arsénico, una densidad de corriente de 4.5 mA/cm², concentración final de arsénico de 0.008mg/l. Estos resultados son superiores a los estudios realizados por (López-Guzmán *et al.*, 2019).

Dado que el proceso de electrocoagulación es una tecnología innovadora para la eliminación de arsénico en el agua que no necesita productos químicos y produce menor cantidad de sedimentos que los métodos tradicionales (Bharath *et al.*, 2018).

CONCLUSIONES

- Primera:** La concentración de arsénico en el agua del río Ananea en el punto de monitoreo P-A en promedio es de 0.933 mg/l, lo cual es influenciada por el aumento de la liberación y transporte de arsénico debido a la variación en el Eh-pH. El cambio estacional ha reducido el tiempo de residencia del agua en la zona hiporreica del río debido al desarrollo de la actividad minera, lo cual ha maximizado la concentración de arsénico. En el punto de monitoreo P-B la concentración es de 0.402 mg/l, superando el estándar de la calidad ambiental nacional establecido en la categoría 4 de conservación de ambiente acuático (0,15 mg/l).
- Segunda:** La concentración de arsénico en los sedimentos del río Ananea en el punto de monitoreo P-A es de 135.465 mg/kg en promedio esta concentración se debió por el incremento de sólidos totales disueltos ricos en arsénico que ingresa a los cursos de agua. Además, se movilizó junto a los minerales secundarios de hierro a condiciones oxidantes lo que ayudó la precipitación de arsénico, en el punto de monitoreo P-B la concentración de arsénico es de 87.890 mg/kg lo cual supera el estándar de la calidad ambiental para suelos 50 mg/kg.
- Tercera:** Como alternativa de remediación, se propone la electrocoagulación como método para la eliminación de arsénico disuelto en agua. Este proceso es amigable con el medio ambiente y consiste en primer lugar oxidar de aniones de arsénico para formar precipitados de arseniato férrico. La gestión de residuos es fácil debido al menor volumen de precipitado generado.



RECOMENDACIONES

- Primera:** Se recomienda evaluar la sostenibilidad ambiental de las tecnologías emergentes de tratamiento para aguas contaminado por arsénico.
- Segunda:** Realizar un análisis en profundidad de las necesidades del mercado de minerales que podrían ser obtenidos a partir de aguas contaminadas por arsénico, y optimizar los esfuerzos para recuperar materiales que tienen una demanda en el mercado.

BIBLIOGRAFÍA

- Air, W., Thirunavukkarasu, O. S., Agency, W. S., & Viraraghavan, T. (2002). *Arsenic Removal from Drinking Water Using Iron Coated Sand*. January. <https://doi.org/10.1023/A>
- Bazrafshan, E., Mahvi, A., Nasser, S., & Nazmara, S. (2006). Removal of cadmium from industrial effluents by electrocoagulation process using iron electrodes. *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.*, 3(4), 261–266.
- Bharath, M., Krishna, B., & Manoj, B. (2018). *A Review of Electrocoagulation Process for Wastewater Treatment*. 11(03), 289–302.
- Binnie, C., & Kimber, M. (2013). *Basic Water treatment*.
- Boldish, I., & William, W. (1998). Optical band gaps of selected ternary sulfide minerals. *American Mineralogist*, 83, 865–871.
- Boyle, R; Jonasson, I. (1973). *The geochemistry of arsenic and its use as an indicator*. 2, 251–296.
- Buschmann, J., Berg, M., Stengel, C., & Samson, M. (2007). Arsenic and Manganese Contamination of Drinking Water Resources in Cambodia: Coincidence of Risk Areas with Low Relief Topography. *Environ. Sci. Technol.*, 41(7), 2146–2152.
- Cai, L., Rensing, C., Li, X., & Wang, G. (2009). Novel gene clusters involved in arsenite oxidation and resistance in two arsenite oxidizers: *Achromobacter* sp. SY8 *Pseudomonas* sp. TS44. *App Microbiol Biotechnol*, 1, 715–725. <https://doi.org/10.1007/s00253-009-1929-4>
- Campos, R. A., Elías, M., & Benique, C. (2014). *Contaminación natural de aguas subterráneas por arsénico en*. 16, 51–58.
- Casiot, C., Morin, G., Juillot, F., Bruneel, O., Personné, J. C., Leblanc, M., Duquesne, K., Bonnefoy, V., & Elbaz-Poulichet, F. (2003). Bacterial immobilization and oxidation of arsenic in acid mine drainage (Carnoulès creek, France). *Water Research*, 37(12), 2929–2936. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00080-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00080-0)

- Castruita, L., Avila, A., Garcia-Lara, J., Camporredondo-Saucedo, C., F; S.-B., & Carza-García, M. (2011). *Estudio cinético de la remoción de arsénico en un reactor electroquímico tipo filtro prensa Kinetic study of arsenic removal in a filter press type electrochemical reactor*. 9(1), 7–12.
- Chen, G., Li, R., Wang, B., Owete, O., Dertien, J., Lin, C., & Ahmad, H. (2017). *Landfill Leachate Treatment by Electrocoagulation and Fiber Filtration*. November, 2015–2020. <https://doi.org/10.2175/106143017X15051465918976>
- Choi, W. H., Lee, S. R., & Park, J. Y. (2009). Cement based solidification/stabilization of arsenic-contaminated mine tailings. *Waste Management*, 29(5), 1766–1771. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.11.008>
- Clifford, D., Ghurye, G., & Tripp, A. (1999). Combined arsenic and nitrate removal by ion exchanged. *Journal (American Water Works Association)*, 95(6), 85–96.
- Cravotta, C. A. (1991). *Geochemical evolution of acidic ground water at a reclaimed surface coal mine in western Pennsylvania*. January 1991. <https://doi.org/10.21000/JASMR91010043>
- Craw, D., Chappell, D., Reay, A., Walls, D., & Walls, D. (2010). *Mobilization and attenuation of arsenic around gold mines, east Otago, New Zealand*. 8306. <https://doi.org/10.1080/00288306.2000.9514894>
- Day, P. A. O. (2006). *Chemistry and Mineralogy of Arsenic*. 77–83.
- De la Peña-Torres, A., Cano-Rodriguez, I., Aguilera-Alvarado, A., Gamino-Arroyo, Z., Gomez-Castro, E., Gutoerrez-Valtierra, M., & Soriano-Perez, S. (2012). *adsorción y desorción de arsénico en oxihidróxidos de fierro sintéticos como modelo de estudio para explicar uno de los mecanismos de su lixiviación de jales mineros*. 11(3), 495–503.
- Díaz, S., Del, M., Blanco, C., Schmidt, E. S., Amiotti, N. M., & Espósito, M. E. (2015). *Geodisponibilidad de arsénico, hierro y sodio en suelos de la Cuenca*. 33(8000), 303–312.
- Dong, H., Jiang, Z., Li, P., Jiang, D., Wu, G., & Wang, Y. (2014). Diversity and abundance of the arsenite oxidase gene aioA in geothermal areas of Tengchong,

- Yunnan, China. *Springer Japan, Published online*, 161–170.
<https://doi.org/10.1007/s00792-013-0608-7>
- Drahota, P., Rohovec, J., Filippi, M., Mihaljevi, M., Rychlovský, P., & Václav, Č. (2009). *Science of the Total Environment Mineralogical and geochemical controls of arsenic speciation and mobility under different redox conditions in soil, sediment and water at the Mokrsko-West gold deposit, Czech Republic*. 407, 3372–3384.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.01.009>
- E, Loayza; A, G. (2008). *Implicancias Ambientales por la Actividad Minera de la zona de Ananea en la Cuenca del Río Ramis*. 5, 110.
- EPA. (2001). *Environmental Protection Agency*. 66(14), 6976–7066.
- Escalera, R., & Ormachea, M. (2017). *Hidroquímica de la presencia natural de arsénico en aguas subterráneas de áreas suburbanas de Cochabamba-Bolivia y evaluación de la viabilidad técnica de procesos de remoción*. 1(17), 27–41.
<https://doi.org/10.23881/idupbo.017.1-3i>
- Filipek, L. H., Nordstrom, D. K., & Ficklin, W. H. (1987). *Interaction of Acid Mine Drainage with Waters and Sediments of West Squaw Creek in the West Shasta Mining District, California*. 388–396.
- Foster, A. N. L. F., R, G. O. E. B. R. J., Ingle, T. R. N. T., & Arks, G. E. A. P. (1998). *Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-ray absorption spectroscopy*. 83, 553–568.
- Franco, F; Carro, M. (2014). *Remoción de arsénico en agua mediante procesos de coagulación-floculación*. 30(2), 177–190.
- Fujita, T., Taguchi, R., Kubo, H., Shibata, E., & Nakamura, T. (2009). *Immobilization of Arsenic from Novel Synthesized Scorodite — Analysis on Solubility and Stability*. 50(2). <https://doi.org/10.2320/matertrans.M-MRA2008844>
- García-Lara, A. M., Montero-Ocampo, C., Equihua-Guillen, F., Camporredondo-Saucedo, J. E., Servin-Castaneda, R., & Muñoz-Valdes, C. R. (2014). Arsenic Removal from Natural Groundwater by Electrocoagulation Using Response Surface Methodology. *Journal of Chemistry*, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/857625>

- Garcia-Segura, S., Eiband, M. M. S. G., de Melo, J. V., & Martínez-Huitle, C. A. (2017). Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. In *Journal of Electroanalytical Chemistry* (Vol. 801, pp. 267–299). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.07.047>
- Garelick, H., Dybowska, A., Valsami-jones, E., & Priest, N. (2005). Remediation Technologies for Arsenic Contaminated Drinking Waters. *JSS - J. Soils & Sediments*, 5(3), 182–190.
- Gihring, T., & Banfield, J. (2001). Arsenite oxidation and arsenate respiration by a new *Thermus* isolate. *FEMS Microbiology Letters*, 204, 335–340.
- Hakizimana, J. N., Gourich, B., Chafi, M., Stiriba, Y., Vial, C., Drogui, P., & Naja, J. (2017). Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. In *Desalination* (Vol. 404, pp. 1–21). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.10.011>
- Halem, D. Van, Bakker, S. A., Amy, G. L., & Dijk, J. C. Van. (2009). *Arsenic in drinking water: a worldwide water quality concern for water supply companies*. 29–34.
- Henke, K. R. (2009). Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment. In *Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment*. <https://doi.org/10.1002/9780470741122>
- Holt, P., Barton, G., & Mitchell, C. (2005). *The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology*. 59(2005), 355–367. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.10.023>
- Huang, C., Chengdi, D., & Zhonghung, T. (1993). Original Contribution Advanced Chemical Oxidation: Its Present Role and Potential Future in Hazardous Waste Treatment. *Waste Management*, 13, 361–377.
- Johnston, R., & Heijnen, H. (2015). Safe Water Technology for Arsenic Removal. *Johnston and Heijnen : Safe Water Technology for Arsenic Removal*, 1–22.

- Klaening, U. K., Bielski, B. H. J., & Sehested, K. (1989). Arsenic (IV). A pulse-radiolysis study. *Inorganic Chemistry*, 28(14), 2717–2724. <https://doi.org/10.1021/ic00313a007>
- Lakshmanan, D., Clifford, D. A., & Samanta, G. (2009). Ferrous and ferric ion generation during iron electrocoagulation. *Environmental Science and Technology*, 43(10), 3853–3859. <https://doi.org/10.1021/es8036669>
- Langmuir, D., Mahoney, J., & Rowson, J. (2006). *Geochimica Solubility products of amorphous ferric arsenate and crystalline scorodite (FeAsO₄ • 2H₂O) and their application to arsenic behavior in buried mine tailings. 1956.* <https://doi.org/10.1016/j>
- Larue, O., Vorobie, E., Vu, C., & Durand, B. (2003). Electrocoagulation and coagulation by iron of latex particles in aqueous suspensions. *Separation Purification Technology*, 31, 177–192.
- Letterman, R. (1999). *Water quality and treatment A Handbook of Community.*
- Lièvreumont, D., Bertin, P. N., & Lett, M. C. (2009). Arsenic in contaminated waters: Biogeochemical cycle, microbial metabolism and biotreatment processes. In *Biochimie* (Vol. 91, Issue 10, pp. 1229–1237). <https://doi.org/10.1016/j.biochi.2009.06.016>
- Litter, L., Navío, J., Colon, G., Macías, M., & Real, C. (2014). Iron-doped titania semiconductor powders prepared by a sol ± gel method. Part I: synthesis and characterization. *ELSEVIER Applied Catalysis*, 177(April), 111–120.
- Li, Y., Sandival, M., Fuentes, R., Nava, J., Coreño, O., & Hernández, J. (2018). Simultaneous removal of fluoride and arsenic from groundwater by electrocoagulation using a filter-press flow reactor with a three-cell stack. *Separation and Purification Technology*, 1–44. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.02.018>
- López-Guzmán, M., Alarcón-Herrera, M. T., Irigoyen-Campuzano, J. R., Torres-Castañón, L. A., & Reynoso-Cuevas, L. (2019). Simultaneous removal of fluoride and arsenic from well water by electrocoagulation. *Science of the Total Environment*, 678, 181–187. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.400>

- Luján, J. C. (2001). *Un hidrogel de hidróxido de aluminio para eliminar el arsénico del agua*. 9(5), 302–305.
- Luo, T., Tian, H., Guo, Z., Zhuang, G., & Jing, C. (2013). Fate of Arsenate Adsorbed on Nano-TiO₂ in the Presence of Sulfate Reducing Bacteria. *Environmental Science & Technology*, 47, 10939–10946. <https://doi.org/10.1021/es400883c>/Environ. Sci. Technology.
- Macur, R. E., Jacob, T., Mcdermott, T. R., & Inskip, W. P. (2001). *Microbial Populations Associated with the Reduction and Enhanced Mobilization of Arsenic in Mine Tailings*. 35(18), 3676–3682.
- Mahvi, J., Jamal, S., Ebrahimi, A., Mesdaghinia, A., Gharibi, H., & Sowl, M. (2011). Performance evaluation of a continuous bipolar electrocoagulation / electrooxidation – electroflotation (ECEO – EF) reactor designed for simultaneous removal of ammonia and phosphate from wastewater effluent. *Journal of Hazardous Materials*, 192(3), 1267–1274. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.041>
- Méndez-ortiz, B. A., Carrillo-chávez, A., Gustavo, M., & Gilles, M. (2012). *Influencia del pH y la alcalinidad en la adsorción de As y metales pesados por oxihidróxidos de Fe en jales mineros de tipo skarn de Pb-Zn-Ag*. 639–648.
- Mohora, E., Rončević, S., Agbaba, J., Zrnić, K., Tubić, A., & Dalmacija, B. (2018). Arsenic removal from groundwater by horizontal-flow continuous electrocoagulation (EC) as a standalone process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), 512–519. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.042>
- Mondal, P., Bhowmick, S., Chatterjee, D., Figoli, A., & Bruggen, B. (2013). Chemosphere Remediation of inorganic arsenic in groundwater for safe water supply: A critical assessment of technological solutions. *CHEMOSPHERE*, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.01.097>
- Moon, D. H., Wazne, M., Yoon, I.-H., & Grubb, D. G. (2008). Assessment of cement kiln dust (CKD) for stabilization/solidification (S/S) of arsenic contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 159(2–3), 512–518. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.069>

- Morales, D., Cáceres, E. A., Ramos, D. Z., Fernández, J., Rodas, Z. L. M., & Ventura, A. T. (2017). *Arsénico total no deseado ante valores referenciales de ph en agua superficial*, 19, 305–312.
- Morin, G., & Calas, G. (2006). *Arsenic in Soils, Mine Tailings, and Former Industrial Sites*. 97–102.
- Müller, S., Behrends, T., & van Genuchten, C. M. (2019). Sustaining efficient production of aqueous iron during repeated operation of Fe(0)-electrocoagulation. *Water Research*, 155, 455–464. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.11.060>
- Nidheesh, P. V., & Singh, T. S. A. (2017). Arsenic removal by electrocoagulation process: Recent trends and removal mechanism. *Chemosphere*, 181, 418–432. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.082>
- Nidheesh, P. v., & Singh, T. S. A. (2017). Arsenic removal by electrocoagulation process: Recent trends and removal mechanism. In *Chemosphere* (Vol. 181, pp. 418–432). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.082>
- Nordstrom, D. K. (1982). *Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary minerals*. January.
- Oremland, R. S., & Stolz, J. F. (2005a). Arsenic, microbes and contaminated aquifers. *Trends in Microbiology*, 13(2), 45–49. <https://doi.org/10.1016/j.tim.2004.12.002>
- Oremland, R. S., & Stolz, J. F. (2005b). *Arsenic, microbes and contaminated aquifers*. March, 45–49. <https://doi.org/10.1016/j.tim.2004.12.002>
- Orori, B., Etiégni, L., Rajab, M., Situma, M., & Ofoso-Asiedu, K. (2005). Decolorization of a pulp and paper mill effluent in Webuye Kenya by a combination of electrochemical and coagulation methods. *Wastewater*, 106(3), 50–55.
- Parga, J., Vazquez, V., & Moreno, H. (2009). Thermodynamic Studies of the Arsenic Adsorption on Iron Species Generated by Electrocoagulation. *Hindawi Publishing Corporation Journal of Metallurgy*, 2009, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2009/286971>

- Prieto, F; Perez, F., & Barrado, E. (2006). *Lixiviación selectiva de arsénico y otros elementos de material sedimentario arrastrado por aguas subterráneas en Zimapan, Hidalgo, México Interciencia Asociación Interciencia. January.*
- Rahman, M., & Hasegawa, H. (2011). Science of the Total Environment High levels of inorganic arsenic in rice in areas where arsenic-contaminated water is used for irrigation and cooking. *Science of the Total Environment, The, 409(22)*, 4645–4655. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.07.068>
- Rahman, M., Hasegawa, H., Ueda, K., Maki, T., & Rahman, M. (2008). Arsenic uptake by aquatic macrophyte *Spirodela polyrhiza* L.: Interactions with phosphate and iron. *Journal of Hazardous Materials, 160*, 356–361. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.022>
- Rahman, M., Tareq, S., Safiullah, S., Anawar, H., & Ishizuka, T. (2003). Arsenic pollution in groundwater: a self-organizing complex geochemical process in the deltaic sedimentary environment. *The Science of the Total Environment, 313(03)*, 213–226. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00266-3](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00266-3)
- Ravenscroft, P., & Brammer, H. (2009). Arsenic Pollution: A Global Synthesis. *Environmental International, 35*, 647–654. <https://doi.org/10.1002/9781444308785>
- Rittle, K. A. (1995). *Precipitation of arsenic during bacterial sulfate reduction. January 2015*, 37–41. <https://doi.org/10.1080/01490459509378000>
- Ryu, J., Kim, D., Yeo, J., & Choi, W. (2013). Photooxidation of Arsenite under 254 nm Irradiation with a Quantum Yield Higher than Unity. *Environmental Science & Technology, 47*, 9381–9387. <https://doi.org/dx.doi/10.1021/es402011g>
- Saha, J., Dikshit, A., & Bandyopadhyay, M. (2015). A Review of Arsenic Poisoning and its Effects on Human Health. *Indian Institute of Technology, September*, 1–54. <https://doi.org/10.1080/10643389991259227>
- Savage, S., Tracy, N., Day, O., Peggy, A., Glenn, A., & Dennis, K. (1988). *Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode Gold District, Tuolumne County, California. 28*, 2717–2724.

- Sharma, V. K., Dutta, P. K., & Ray, A. K. (2007). Review of kinetics of chemical and photocatalytical oxidation of Arsenic (III) as influenced by pH. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 42(7), 997–1004. <https://doi.org/10.1080/10934520701373034>
- Sharma, V. K., Kazama, F., Jiangyong, H., & Ray, A. K. (2005). *Ferrates (iron (VI) and iron (V)): Environmentally friendly oxidants and disinfectants*. Vi, 45–58.
- Sharma, V. K., & Sohn, M. (2009a). Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environment International*, 35(4), 743–759. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.01.005>
- Sharma, V. K., & Sohn, M. (2009b). Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environment International*, 35(4), 743–759. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.01.005>
- Shih, C. J., & Lin, C. F. (2003). Arsenic contaminated site at an abandoned copper smelter plant: Waste characterization and solidification/stabilization treatment. *Chemosphere*, 53(7), 691–703. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00519-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00519-8)
- Shih, M. (2005). An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes. *Www.Elsevier/Locate/Desal*, 172, 85–97. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.07.031>
- Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2002). *A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters*. 17, 517–568.
- Song, P., Yang, Z., Zeng, G., Yang, X., Xu, H., Wang, L., Xu, R., Xiong, W., & Ahmad, K. (2017). Electrocoagulation treatment of arsenic in wastewaters: A comprehensive review. *Chemical Engineering Journal*, 317, 707–725. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.086>
- SwethaS, Santhosh, S. M., & Balakrishna, R. G. (2010). *Enhanced Bactericidal Activity of Modified Titania in Sunlight against Pseudomonas aeruginosa, a Water-Borne Pathogen*. 1127–1134. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.2010.00781.x>




- Van Der Bruggen, B., & Vandecasteele, C. (2003). Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry. *Environmental Pollution*, 122, 435–445.
- Vione, D., Minella, M., Maurino, V., & Minero, C. (2014). *Indirect Photochemistry in Sunlit Surface Waters: Photoinduced Production of Reactive Transient Species*. 20, 10590–10606. <https://doi.org/10.1002/chem.201400413>
- Wachinski, A. (2016). *Environmental Ion Exchange*.
- Wang, L., Chen, A., Sorg, T., & Fields, K. (2002). Field Evaluation of As Removal by IX and AA. *Journal (American Water Works Association)*, 94(4), 161–173.
- Wedepohl, K. (1969). *Handbook of Geochemistry Vol. III*.
- WERNER, S., & JAMES, M. J. (1996). *Aquatic chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*.
- Yoon, S., & Lee, J. A. I. H. (2005). Oxidation Mechanism of As (III) in the UV / TiO₂ System: Evidence for a Direct Hole Oxidation Mechanism. *Environ. Sci. Technol.*, 39(24), 9695–9701.
- Yoon, S., Lee, J., Oh, S., & Yang, J. (2008). Photochemical oxidation of As (III) by vacuum-UV lamp irradiation. *Sciencedirect*, 42, 3455–3463. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.04.018>




ANEXOS

Anexo 1. Pruebas de laboratorio



GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.




GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.

LABORATORIO QUÍMICO

CERTIFICADO DE ANÁLISIS N° 064

FECHA DE REPORTE	: 29/03/2018
CÓDIGO	: Marcelino Vargas Quea
MUESTRA	: AGUA
SOLICITUD DE ANALISIS	: ICP-MS (As)

ITEM	CÓDIGO DE MUESTRA	VOLÚMEN (ml)	Ley final As (ppm)
1	A - 1	1000 ml	0.990
2	B - 1	1000 ml	0.431



GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.


LABORATORIO QUÍMICO

CERTIFICADO DE ANÁLISIS N° 065

FECHA DE REPORTE	: 29/03/2018
CÓDIGO	: Marcelino Vargas Quea
MUESTRA	: SEDIMENTO - reconocimiento
SOLICITUD DE ANALISIS	: ICP-MS (As)

ITEM	CÓDIGO DE MUESTRA	PESO (gr)	Ley final As (mg/kg)
1	A - 1	250 gr	118.027
2	B - 1	250 gr	61.796

GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.




Dr. Hugo Quispe Chacco
JEFE LABORATORIO QUÍMICO


ANC:


Los resultados emitidos en este informe corresponden únicamente a la cantidad de muestra recibida y ensayada en el laboratorio

PLANTA: NRO. S/N ZONA ANTAHUILA (A ESPALDAS DE LA ANTENA DE CLARO) ANAÑEA - SAN ANTONIO DE PUTINA - PUNO
DIRECCIÓN FISCAL: AV. SAN JORGE 347 C.P. LA RINCONADA - ANAÑEA - SAN ANTONIO DE PUTINA - PUNO
www.geza.com.pe | info@geza.com.pe | Telf.: 051-3231100




GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.

	GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.	LABORATORIO QUÍMICO	
CERTIFICADO DE ANÁLISIS N° 087			
FECHA DE REPORTE		: 30/04/2018	
CÓDIGO		: Marcelino Vargas Quea	
MUESTRA		: AGUA	
SOLICITUD DE ANALISIS		: ICP-MS	
ITEM	CÓDIGO DE MUESTRA	VOLÚMEN (ml)	Ley final As (ppm)
1	A - 2	1000 ml	0.863
1	B - 2	1000 ml	0.413

	GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.	LABORATORIO QUÍMICO	
CERTIFICADO DE ANÁLISIS N° 083			
FECHA DE REPORTE		: 30/04/2018	
CODIGO		: Marcelino Vargas Quea	
MUESTRA		: SEDIMENTO	
SOLICITUD DE ANALISIS		: ICP.MS (As)	
ITEM	CÓDIGO DE MUESTRA	PESO (gr)	Ley final As (mg/kg)
1	A - 2	250 gr	116.922
1	B - 2	250 gr	51.664

GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.




Ing. Hugo Quispe Chacco
JEFE LABORATORIO QUÍMICO


ANG


Los resultados emitidos en este informe corresponden únicamente a la cantidad de muestra recibida y analizada en el laboratorio

PLANTA: NRO. SIN ZONA ANTAHUILA (A ESPALDAS DE LA ANTENA DE CLARO) ANANEA - SAN ANTONIO DE PUTINA - PUNO
 DIRECCION FISCAL: AV. SAN JORGE 347 C.P. LA RINCONADA - ANANEA - SAN ANTONIO DE PUTINA - PUNO
 gezamneralesasis@hotmail.com - Telf: 051-323100




GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.

	GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.	LABORATORIO QUÍMICO	
CERTIFICADO DE ANÁLISIS N° 110			
FECHA DE REPORTE		: 28/05/2018	
CODIGO		: Marcelino Vargas Quea	
MUESTRA		: AGUA	
SOLICITUD DE ANALISIS		: ICP-MS (As)	
ITEM	CÓDIGO DE MUESTRA	VOLÚMEN (ml)	Ley final As (ppm)
1	A - 3	1000 ml	0.669
2	B - 3	1000 ml	0.337

	GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.	LABORATORIO QUÍMICO	
CERTIFICADO DE ANÁLISIS N° 111			
FECHA DE REPORTE		: 28/05/2018	
CÓDIGO		: Marcelino Vargas Quea	
MUESTRA		: SEDIMENTO	
SOLICITUD DE ANALISIS		: ICP-MS (As)	
ITEM	CÓDIGO DE MUESTRA	PESO (gr)	Ley final As (mg/kg)
1	A - 3	250 gr	87.929
2	B - 3	250 gr	32.210

GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.




Ing. Hugo Quispe Chacco
JEFE LABORATORIO QUÍMICO


ANG

Los resultados emitidos en este informe corresponden únicamente a la cantidad de muestra recibida y creada en el laboratorio

PLANTA: NRO. SIN ZONA ANTAHUILA (A ESPALDAS DE LA ANTENA DE CLARO) ANAHEA - SAN ANTONIO DE PUTINA - PUNO
DIRECCIÓN FISCAL: AV. SAN JORGE 347 C.P. LA RINCÓNADA - ANAHEA - SAN ANTONIO DE PUTINA - PUNO
www.geza.com.pe - Tel: 051-1291100



GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.




GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.

CERTIFICADO DE ANÁLISIS N° 126

LABORATORIO QUÍMICO

FECHA DE REPORTE	: 30/06/2018		
CÓDIGO	: Marcelino Vargas Quea		
MUESTRA	: AGUA		
SOLICITUD DE ANALISIS	: ICP-MS (As)		
ITEM	CÓDIGO DE MUESTRA	VOLÚMEN (ml)	Ley final As (ppm)
1	A - 4	1000 ml	0.445
2	B - 4	100 ml	0.104




GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.

CERTIFICADO DE ANÁLISIS N° 127

LABORATORIO QUÍMICO

FECHA DE REPORTE	: 30/06/2018		
CÓDIGO	: Marcelino Vargas Quea		
MUESTRA	: SEDIMENTO		
SOLICITUD DE ANALISIS	: ICP-MS (As)		
ITEM	CÓDIGO DE MUESTRA	PESO (gr)	Ley final As (mg/kg)
1	A - 4	250 gr	61.760
2	B - 4	250 gr	21.333

GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.




Ing. Hugo Quispe Uñacco
JEFE LABORATORIO QUÍMICO


ANG


Los resultados emitidos en este informe corresponden únicamente a la cantidad de muestra recibida y ensayada en el laboratorio

PLANTA: NRO. S/N ZONA ANTAHUILA (A ESPALDAS DE LA ANTENA DE CLARO) ANAÑEA - SAN ANTONIO DE PUTINA - PUNO
DIRECCIÓN FISCAL: AV. SAN JORGE 347 C.P. LA RINCONADA - ANAÑEA - SAN ANTONIO DE PUTINA - PUNO
gezamneralesasis@hotmail.com. Telf. 051-323100




GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.

	GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L. CERTIFICADO DE ANÁLISIS N° 145	LABORATORIO QUÍMICO	
FECHA DE REPORTE : 31/07/2018 PROCEDENCIA : Marcelino Vargas Quea MUESTRA : AGUA SOLICITUD DE ANALISIS : ICP-MS			
ITEM	CÓDIGO DE MUESTRA	VOLÚMEN (ml)	Ley final As (ppm)
1	A - 5	1000 ml	0.563
2	B - 5	1000 ml	0.085

	GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L. CERTIFICADO DE ANÁLISIS N° 144	LABORATORIO QUÍMICO	
FECHA DE REPORTE : 31/07/2018 PROCEDENCIA : Marcelino Vargas Quea MUESTRA : SEDIMENTO SOLICITUD DE ANALISIS : ICP-MS (As)			
ITEM	CÓDIGO DE MUESTRA	PESO (gr)	Ley final As (mg/kg)
1	A - 5	250 gr	76.213
2	B - 5	250 gr	46.943

GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.




Ing. Hugo Quispe Chacco
JEFE LABORATORIO QUÍMICO


ANG

Los resultados emitidos en este informe corresponden únicamente a la cantidad de muestra recibida y analizada en el laboratorio.

PLANTA: NRO. 50 ZONA ANTAHUILA (A ESPALDAS DE LA ANTENA DE CLARO) ANANEA - SAN ANTONIO DE PUTINA - PUNO
 DIRECCIÓN FISCAL: AV. SAN JORGE 347 C.P. LA RINCONADA - ANANEA - SAN ANTONIO DE PUTINA - PUNO
 gezamneralesasis@hotmail.com Tel. 051-323100



GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.




GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.

LABORATORIO QUÍMICO

CERTIFICADO DE ANÁLISIS N° 156

FECHA DE REPORTE	: 31/08/2018
CÓDIGO	: Marcelino Vargas Quea
MUESTRA	: AGUA
SOLICITUD DE ANALISIS	: ICP-MS (As)

ITEM	CÓDIGO DE MUESTRA	VOLÚMEN (ml)	Ley final As (ppm)
1	A - 6	1000 ml	0.896
2	B- 6	1000 ml	0.365



GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.

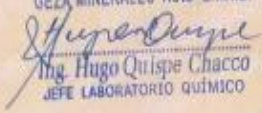
LABORATORIO QUÍMICO

CERTIFICADO DE ANÁLISIS N° 158

FECHA DE REPORTE	: 31/08/2018
CÓDIGO	: Marcelino Vargas Quea
MUESTRA	: SEDIMENTO
SOLICITUD DE ANALISIS	: ICP-MS (As)

ITEM	CÓDIGO DE MUESTRA	PESO (gr)	Ley final As (mg/kg)
1	A - 6	250 gr	108.735
2	B- 6	250 gr	78.028

GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.




Ing. Hugo Chispe Chacco
JEFE LABORATORIO QUÍMICO


ANG


Los resultados emitidos en este informe corresponden únicamente a la cantidad de muestra recibida y ensayada en el laboratorio

PLANTA: NRO. SIN ZONA ANTAHUILA (A ESPALDAS DE LA ANTENA DE CLARO) ANANEA - SAN ANTONIO DE PUTINA - PUNO
DIRECCIÓN FISCAL: AV. SAN JORGE 347 C.P. LA RINCONADA - ANANEA - SAN ANTONIO DE PUTINA - PUNO
gezamineralesasis@hotmail.com Tel#: 051-323100




GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.

	GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.	LABORATORIO QUÍMICO	
CERTIFICADO DE ANÁLISIS N° 167			
FECHA DE REPORTE : 30/09/2018 CÓDIGO : Marcelino Vargas Quea MUESTRA : AGUA SOLICITUD DE ANALISIS : ICP-MS			
ITEM	CÓDIGO DE MUESTRA	VOLÚMEN (ml)	Ley final As (ppm)
1	A - 7	1000 ml	0.984
2	B - 7	1000 ml	0.434

	GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.	LABORATORIO QUÍMICO	
CERTIFICADO DE ANÁLISIS N° 168			
FECHA DE REPORTE : 30/09/2018 CÓDIGO : Marcelino Vargas Quea MUESTRA : SEDIMENTO SOLICITUD DE ANALISIS : ICP-MS (As)			
ITEM	CÓDIGO DE MUESTRA	PESO (gr)	Ley final As (mg/kg)
1	A - 7	250 gr	133.976
2	B - 7	250 gr	98.473

GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.



Ing. Hugo Quispe Chacco
JEFE LABORATORIO QUÍMICO

ANG

Los resultados emitidos en este informe corresponden únicamente a la cantidad de muestra recibida y ensayada en el laboratorio

PLANTA: NRO. SIN ZONA ANTAFUJILA (A ESPALDAS DE LA ANTENA DE CLARO) ANAÑEA - SAN ANTONIO DE PUTINA - PUNO
 DIRECCIÓN FISCAL: AV. SAN JORGE 347 C.P. LA RINCONADA - ANAÑEA - SAN ANTONIO DE PUTINA - PUNO
 gezamneralesasis@hotmail.com: Tel. 051-323100



GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.

		GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L. LABORATORIO QUÍMICO	
		CERTIFICADO DE ANÁLISIS N° 189	
FECHA DE REPORTE : 29/10/2018 CÓDIGO : Marcelino Vargas Quea MUESTRA : AGUA SOLICITUD DE ANALISIS : ICP-MS (As)			
ITEM	CÓDIGO DE MUESTRA	VOLÚMEN (ml)	Ley final As (ppm)
1	A - 8	1000 ml	1.095
2	B - 8	1000 ml	0.496

		GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L. LABORATORIO QUÍMICO	
		CERTIFICADO DE ANÁLISIS N° 190	
FECHA DE REPORTE : 29/10/2018 CÓDIGO : Marcelino Vargas Quea MUESTRA : SEDIMENTO SOLICITUD DE ANALISIS : ICP-MS (As)			
ITEM	CÓDIGO DE MUESTRA	PESO (gr)	Ley final As (mg/kg)
1	A - 8	250 gr	167.054
2	B - 8	250 gr	116.352


GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.

 Ing. Hugo Quispe Chacco
 JEFE LABORATORIO QUÍMICO


ANG

Los resultados emitidos en este informe corresponden únicamente a la cantidad de muestra recibida y ensayada en el laboratorio

PLANTA: NRO. SIN ZONA ANTAHUILA (A ESPALDAS DE LA ANTENA DE CLARO) ANAHEA - SAN ANTONIO DE PUTINA - PUNO
 DIRECCIÓN FISCAL: AV. SAN JORGE 347 C.P. LA RINCÓNADA - ANAHEA - SAN ANTONIO DE PUTINA - PUNO
 gezamineralesasis@hotmail.com Tel. 051-323190



GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.




GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.

CERTIFICADO DE ANÁLISIS N° 243

LABORATORIO QUÍMICO

FECHA DE REPORTE	: 30/11/2018
CÓDIGO	: Marcelino Vargas Quea
MUESTRA	: AGUA
SOLICITUD DE ANALISIS	: ICP-MS (As)

ITEM	CÓDIGO DE MUESTRA	VOLÚMEN (ml)	Ley final As (ppm)
1	A - 9	1000 ml	1.138
2	B - 9	1000 ml	0.517



GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.


CERTIFICADO DE ANÁLISIS N° 244

LABORATORIO QUÍMICO

FECHA DE REPORTE	: 30/11/2018
CÓDIGO	: Marcelino Vargas Quea
MUESTRA	: SEDIMENTO
SOLICITUD DE ANALISIS	: ICP-MS (As)

ITEM	CÓDIGO DE MUESTRA	PESO (gr)	Ley final As (mg/kg)
1	A - 9	250 gr	196.563
2	B - 9	250 gr	146.213

GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.




Mg. Hugo Quispe Chacco
JEFE LABORATORIO QUÍMICO


ANG


Los resultados emitidos en este informe corresponden únicamente a la cantidad de muestra recibida y ensayada en el laboratorio

PLANTA: NRO. 514 ZONA ANTAHUILA (A ESPALDAS DE LA ANTENA DE CLARO) ANAÑEA - SAN ANTONIO DE PUTINA - PUNO
 DIRECCIÓN FISCAL: AV. SAN JORGE 347 C.P. LA RINCONADA - ANAÑEA - SAN ANTONIO DE PUTINA - PUNO
 gezamineralesasis@hotmail.com. Telf. 051-323100




GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.

	GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.	LABORATORIO QUÍMICO	
CERTIFICADO DE ANÁLISIS N° 421			
FECHA DE REPORTE		: 30/12/2018	
CÓDIGO		: Marcelino Vargas Quea	
MUESTRA		: AGUA	
SOLICITUD DE ANALISIS		: ICP-MS (As)	
ITEM	CÓDIGO DE MUESTRA	VOLÚMEN (ml)	Ley final As (ppm)
1	A - 10	1000 ml	1.186
2	B - 10	1000 ml	0.543

	GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.	LABORATORIO QUÍMICO	
CERTIFICADO DE ANÁLISIS N° 421			
FECHA DE REPORTE		: 30/12/2018	
CÓDIGO		: Marcelino Vargas Quea	
MUESTRA		: SEDIMENTO	
SOLICITUD DE ANALISIS		: ICP-MS (As)	
ITEM	CÓDIGO DE MUESTRA	PESO (gr)	Ley final As (mg/kg)
1	A - 10	250 gr	218.356
2	B - 10	250 gr	164.386

GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.




Ing. Hugo Quispe Chacco
JEFE LABORATORIO QUÍMICO


ANG


Los resultados emitidos en este informe corresponden únicamente a la cantidad de muestra recibida y ensayada en el laboratorio

PLANTA: NRO. SIN ZONA ANTAHUILA (A ESPALDAS DE LA ANTENA DE CLARO) ANAÑEA - SAN ANTONIO DE PUTINA - PUNO
 DIRECCIÓN FISCAL: AV. SAN JORGE 347 C.P. LA RINCONADA - ANAÑEA - SAN ANTONIO DE PUTINA - PUNO
 gezamineralesasis@hotmail.com. Tel#: 051-323100




GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.

	GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.	LABORATORIO QUÍMICO	
CERTIFICADO DE ANÁLISIS N° 012			
FECHA DE REPORTE		: 31/01/2019	
CÓDIGO		: Marcelino Vargas Quea	
MUESTRA		: AGUA	
SOLICITUD DE ANALISIS		: ICP-MS (As)	
ITEM	CÓDIGO DE MUESTRA	VOLÚMEN (ml)	Ley final As (ppm)
1	A - 11	1000 ml	1.204
2	B - 11	1000 ml	0.568

	GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.	LABORATORIO QUÍMICO	
CERTIFICADO DE ANÁLISIS N° 013			
FECHA DE REPORTE		: 31/01/2019	
CÓDIGO		: Marcelino Vargas Quea	
MUESTRA		: SEDIMENTO	
SOLICITUD DE ANALISIS		: ICP-MS (As)	
ITEM	CÓDIGO DE MUESTRA	PESO (gr)	Ley final As (mg/kg)
1	A - 11	250 gr	196.463
2	B - 11	250 gr	146.424

GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.




Hugo Quispe Chacco
JEFE LABORATORIO QUÍMICO


ANG


Los resultados emitidos en este informe corresponden únicamente a la cantidad de muestra recibida y analizada en el laboratorio


PLANTA: NRO. 50 ZONA ANTAHUILA (A ESPALDAS DE LA ANTENA DE CLARO) ANANEA - SAN ANTONIO DE PUTINA - PUNO
 DIRECCIÓN FISCAL: AV. SAN JORGE 347 C.P. LA RINCONADA - ANANEA - SAN ANTONIO DE PUTINA - PUNO
 gezamineralesasis@hotmail.com - Tel#: 051-323100



GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.

	GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.	LABORATORIO QUÍMICO	
CERTIFICADO DE ANÁLISIS N° 028			
FECHA DE REPORTE		: 27/02/2019	
CÓDIGO		: Marcelino Vargas Quea	
MUESTRA		: AGUA	
SOLICITUD DE ANALISIS		: ICP-MS (As)	
ITEM	CÓDIGO DE MUESTRA	VOLÚMEN (ml)	Ley final As (ppm)
1	A - 12	1000 ml	1.167
2	B - 12	1000 ml	0.532

	GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.	LABORATORIO QUÍMICO	
CERTIFICADO DE ANÁLISIS N° 029			
FECHA DE REPORTE		: 27/02/2019	
CÓDIGO		: Marcelino Vargas Quea	
MUESTRA		: SEDIMENTO	
SOLICITUD DE ANALISIS		: ICP-MS (As)	
ITEM	CÓDIGO DE MUESTRA	PESO (gr)	Ley final As (mg/kg)
1	A - 12	250 gr	143.587
2	B - 12	250 gr	94.862




Ing. Hugo Quespe Chacco
 JEFE LABORATORIO QUÍMICO


ANG

Los resultados emitidos en este informe corresponden únicamente a la cantidad de muestra recibida y ensayada en el laboratorio.


PLANTA: NRO. 504 ZONA ANTAHUILA (A ESPALDAS DE LA ANTENA DE CLARO) ANAÑEA - SAN ANTONIO DE PUTINA - PUNO
 DIRECCIÓN FISCAL: AV. SAN JORGE 347 C.P. LA RINCONADA - ANAÑEA - SAN ANTONIO DE PUTINA - PUNO
 gezamineralesasis@hotmail.com - Tel# 051-323100



GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.

	GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L. CERTIFICADO DE ANÁLISIS N° 151	LABORATORIO QUÍMICO	
FECHA DE REPORTE : 18/08/2018 CÓDIGO : Marcelino Vargas Quea MUESTRA : AGUA SOLICITUD DE ANALISIS : ICP-MS (As)			
ITEM	CÓDIGO DE MUESTRA	VOLÚMEN (ml)	Ley final As (ppm)
1	A - 1	500	0.543
2	C - 2	500	0.057
3	C - 3	500	0.038
4	C - 4	500	0.021
5	C - 5	500	0.017
6	C - 6	500	0.013
7	C - 7	500	0.011
8	C - 8	500	0.008
9	C - 9	500	0.007

GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.




Ing. Hugo Quispe Chacco
JEFE LABORATORIO QUÍMICO


ANG

Los resultados emitidos en este informe corresponden únicamente a la cantidad de muestra recibida y ensayada en el laboratorio


PLANTA: NRO. SIN ZONA ANTAHUILA (A ESPALDAS DE LA ANTENA DE CLARO) ANANEA - SAN ANTONIO DE PUTINA - PUNO
 DIRECCIÓN FISCAL: AV. SAN JORGE 347 C.P. LA RINCONADA - ANANEA - SAN ANTONIO DE PUTINA - PUNO
 gozamineralesasis@hotmail.com Telf. 051-323100



GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.

	GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.	LABORATORIO QUÍMICO	
CERTIFICADO DE ANÁLISIS N° 048			
FECHA DE REPORTE		: 12/03/2019	
CÓDIGO		: Marcelino Vargas Quea	
MUESTRA		: AGUA	
SOLICITUD DE ANALISIS		: ICP-MS (As)	
ITEM	CÓDIGO DE MUESTRA	VOLÚMEN (ml)	Ley final As (ppm)
1	A - 1	500	1.167
2	C - 2	500	0.131
3	C - 3	500	0.096
4	C - 4	500	0.067
5	C - 5	500	0.046
6	C - 6	500	0.039
7	C - 7	500	0.028
8	C - 8	500	0.025
9	C - 9	500	0.022

GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.




Hgo. Hugo Quispe Chacco
JILFE LABORATORIO QUÍMICO


ANG


Los resultados emitidos en este informe corresponden únicamente a la cantidad de muestra recibida y enviada en el laboratorio

PLANTA: NRO. 511 ZONA ANTAHUILA (A ESPALDAS DE LA ANTENA DE CLARO) ANANEA - SAN ANTONIO DE PUTINA - PUNO
 DIRECCIÓN FISCAL: AV. SAN JORGE 347 C.P. LA RINCONADA - ANANEA - SAN ANTONIO DE PUTINA - PUNO
 gezamineralesasis@hotmail.com Telf. 051-323100



GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.

	GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.	LABORATORIO QUÍMICO	
CERTIFICADO DE ANÁLISIS N° 071			
FECHA DE REPORTE		: 18/03/2019	
CÓDIGO		: Marcelino Vargas Quea	
MUESTRA		: AGUA	
SOLICITUD DE ANALISIS		: ICP-MS (As)	
ITEM	CÓDIGO DE MUESTRA	VOLÚMEN (ml)	Ley final As (ppm)
1	E - 1	500	0.008
2	E - 2	500	0.014
3	E - 3	500	0.243
4	E - 4	500	0.008
5	E - 5	500	0.011
6	E - 6	500	0.010
7	E - 7	500	0.021
8	E - 8	500	0.028
9	E - 9	500	0.004
10	E - 10	500	0.005
11	E - 11	500	0.011



GEZA MINERALES ASIS E.I.R.L.
Ing. Hugo Quispe Chacco
JEFE LABORATORIO QUÍMICO

ANG

Los resultados emitidos en este informe corresponden únicamente a la cantidad de muestra recibida y ensayada en el laboratorio

PLANTA: NRD. S/N ZONA ANTAHUILA (A ESPALDAS DE LA ANTENA DE CLARÓ) ANANEA - SAN ANTONIO DE PUTINA - PUNO
 DIRECCIÓN FISCAL: AV. SAN JORGE 347 C.P. LA RINCONADA - ANANEA - SAN ANTONIO DE PUTINA - PUNO
 gezamineralesasis@hotmail.com Tel. 051-323100



Universidad Nacional
del Altiplano Puno



Vicerrectorado
de Investigación



Repositorio
Institucional

DECLARACIÓN JURADA DE AUTENTICIDAD DE TESIS

Por el presente documento, Yo Marciano Vargas Queca,
identificado con DNI 02029086 en mi condición de egresado de:

Escuela Profesional, Programa de Segunda Especialidad, Programa de Maestría o Doctorado

Maestría en Tecnologías de protección Ambiental

informo que he elaborado el/la Tesis o Trabajo de Investigación denominada:

"Evaluación de la contaminación del río Ananea - San Antonio de
Putina con Arsénico ocasionado por la minería artesanal e
informal y alternativas de remediación"

Es un tema original.

Declaro que el presente trabajo de tesis es elaborado por mi persona y **no existe plagio/copia** de ninguna naturaleza, en especial de otro documento de investigación (tesis, revista, texto, congreso, o similar) presentado por persona natural o jurídica alguna ante instituciones académicas, profesionales, de investigación o similares, en el país o en el extranjero.

Dejo constancia que las citas de otros autores han sido debidamente identificadas en el trabajo de investigación, por lo que no asumiré como tuyas las opiniones vertidas por terceros, ya sea de fuentes encontradas en medios escritos, digitales o Internet.

Asimismo, ratifico que soy plenamente consciente de todo el contenido de la tesis y asumo la responsabilidad de cualquier error u omisión en el documento, así como de las connotaciones éticas y legales involucradas:

En caso de incumplimiento de esta declaración, me someto a las disposiciones legales vigentes y a las sanciones correspondientes de igual forma me someto a las sanciones establecidas en las Directivas y otras normas internas, así como las que me alcancen del Código Civil y Normas Legales conexas por el incumplimiento del presente compromiso

Puno 05 de enero del 2024


FIRMA (obligatoria)



Huella



AUTORIZACIÓN PARA EL DEPÓSITO DE TESIS O TRABAJO DE INVESTIGACIÓN EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL

Por el presente documento, Yo Marcelino Vargas Quea,
identificado con DNI 02029086 en mi condición de egresado de:

Escuela Profesional, Programa de Segunda Especialidad, Programa de Maestría o Doctorado

Maestría en Tecnologías de protección Ambiental,
informo que he elaborado el/la Tesis o Trabajo de Investigación denominada:

“ Evaluación de la contaminación del río Ananca - San Antonio de Putina con arsénico ocasionado por la minería artesanal e informal y alternativas de remediación ”

para la obtención de Grado, Título Profesional o Segunda Especialidad.

Por medio del presente documento, afirmo y garantizo ser el legítimo, único y exclusivo titular de todos los derechos de propiedad intelectual sobre los documentos arriba mencionados, las obras, los contenidos, los productos y/o las creaciones en general (en adelante, los “Contenidos”) que serán incluidos en el repositorio institucional de la Universidad Nacional del Altiplano de Puno.

También, doy seguridad de que los contenidos entregados se encuentran libres de toda contraseña, restricción o medida tecnológica de protección, con la finalidad de permitir que se puedan leer, descargar, reproducir, distribuir, imprimir, buscar y enlazar los textos completos, sin limitación alguna.

Autorizo a la Universidad Nacional del Altiplano de Puno a publicar los Contenidos en el Repositorio Institucional y, en consecuencia, en el Repositorio Nacional Digital de Ciencia, Tecnología e Innovación de Acceso Abierto, sobre la base de lo establecido en la Ley N° 30035, sus normas reglamentarias, modificatorias, sustitutorias y conexas, y de acuerdo con las políticas de acceso abierto que la Universidad aplique en relación con sus Repositorios Institucionales. Autorizo expresamente toda consulta y uso de los Contenidos, por parte de cualquier persona, por el tiempo de duración de los derechos patrimoniales de autor y derechos conexos, a título gratuito y a nivel mundial.

En consecuencia, la Universidad tendrá la posibilidad de divulgar y difundir los Contenidos, de manera total o parcial, sin limitación alguna y sin derecho a pago de contraprestación, remuneración ni regalía alguna a favor mío; en los medios, canales y plataformas que la Universidad y/o el Estado de la República del Perú determinen, a nivel mundial, sin restricción geográfica alguna y de manera indefinida, pudiendo crear y/o extraer los metadatos sobre los Contenidos, e incluir los Contenidos en los índices y buscadores que estimen necesarios para promover su difusión.

Autorizo que los Contenidos sean puestos a disposición del público a través de la siguiente licencia:

Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional. Para ver una copia de esta licencia, visita: <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

En señal de conformidad, suscribo el presente documento.

Puno 05 de enero del 2024


FIRMA (obligatoria)



Huella