

FACULTAD DE INGENIERÍA



Carrera de Ingeniería de Minas

“INFLUENCIA DEL TIEMPO DE RESIDENCIA Y
CONCENTRACIÓN DE DOLOMITA EN LA DISMINUCIÓN DE
COBRE DE EFLUENTE MINERO ARTIFICIAL, TRUJILLO,
2019”

Tesis para optar el título profesional de:

Ingeniero de Minas

Autores:

Bach. Chamorro Montoya, Segundo Avelino
Bach. Rodríguez Echeverría, Harol Neptalí

Asesor:

Mg. Ing. César Pol Arévalo Aranda

Trujillo - Perú

2019

DEDICATORIA

Agradecer a Dios, por acompañarme y ayudarme durante toda mi carrera y permitirme concluir mis estudios y a todas esas personas que de una u otra forma me orientaron y apoyaron a lo largo del camino.

A mis padres Amaro Chamorro y Esperanza Montoya por saber inculcar el valor de la perseverancia y estudio y ser los pilares incondicionales en la vida. A mi esposa Pilar y mis hijos Allison y Abel quienes están allí compartiendo mi entusiasmo en los momentos de felicidad y brindarme su soporte y colaboración en los momentos difíciles. La adoro.

Segundo Chamorro

DEDICATORIA

Agradecer a Dios, por acompañarme y ayudarme durante toda mi carrera y permitirme concluir mis estudios y a todas esas personas que de una u otra forma me orientaron y apoyaron a lo largo del camino.

A mi familia por estar allí compartiendo mi entusiasmo en los momentos de felicidad y brindarme su soporte y colaboración en los momentos difíciles. A mi madre por ser la mayor inspiración. La adoro.

Harol Rodríguez.

AGRADECIMIENTO

Nuestro más sincero agradecimiento al Mg. Ing. César Pol Arévalo Aranda, por su asesoramiento en la ejecución de la presente investigación.

A la plana docente de la Universidad Privada del Norte que gracias a sus enseñanzas hicieron posible nuestra formación profesional.

Segundo Chamorro & Harol Rodríguez.

TABLA DE CONTENIDOS

DEDICATORIA	2
DEDICATORIA	3
AGRADECIMIENTO	4
ÍNDICE DE TABLAS.....	6
ÍNDICE DE FIGURAS.....	7
ÍNDICE DE ECUACIONES.....	8
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	11
1.1. Realidad problemática	11
1.2. Formulación del problema	45
1.3. Objetivos.....	45
1.4. Hipótesis	45
CAPÍTULO II. METODOLOGÍA	47
2.1. Población y muestra	47
2.2. Materiales, instrumentos y métodos	48
2.3. Procedimiento.....	53
CAPÍTULO III. RESULTADOS.....	57
3.1. Resultados	57
CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES	61
4.1. Discusión.....	61
4.2. Conclusiones.....	64
REFERENCIAS	66
APÉNDICE.....	69
ANEXO.....	75

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Caracterización de la dolomita	17
Tabla 2. Principales productores de dolomita en La Libertad	21
Tabla 3. Propiedades químicas/físicas de la dolomita.....	24
Tabla 4. Características de las técnicas de tratamiento de metales	29
Tabla 5. Comparación de algunas de las técnicas físico-químicas de tratamiento de metales	31
Tabla 6. Ley de cobre del material en estudio.	48
Tabla 7. Definición operacional de las variables	52
Tabla 8. Concentración de cobre después de realizar los ensayos con un ($C_i = 560.01$ ppm)	57
Tabla 9. Porcentaje de disminución de cobre con un ($C_i = 560.01$ ppm).....	58
Tabla 10. Cuadro resumen del análisis de varianza para la disminución de cobre de efluente minero artificial	59
Tabla 11. Resultados de la concentración de cobre después de realizar los ensayos ($C_i = 560.01$ ppm)	69
Tabla 12. Resumen del Porcentaje (%) de disminución de cobre de efluente minero por la influencia del tiempo de residencia y concentración de Dolomita.....	71
Tabla 13. Cuadro resumen del análisis de varianza para la disminución de cobre de efluente minero artificial	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Reacciones de la Dolomita	16
Figura 2. Clasificación de las isothermas de adsorción según la forma de la curva (Kipling, 2012).	34
Figura 3. Ejemplos de isothermas de adsorción compuestas para la adsorción de líquidos (Kipling, 2012).	35
Figura 4. Procedimiento experimental de la disminución de cobre	56
Figura 5. Resultados de la Concentración de cobre después de realizar los ensayos de un ($C_i = 560.01$ ppm) con la influencia del tiempo de residencia y concentración de Dolomita	57
Figura 6. Resultados del porcentaje de disminución de cobre después de realizar los ensayos	58
Figura 7. Dolomita	75
Figura 8. Diseño experimental.....	76
Figura 9. Tamizado de la dolomita	77
Figura 10. Pesaje de la dolomita.....	78
Figura 11. Muestras de efluente minero artificial listas para agregarles la Dolomita	79
Figura 12. Agitación magnética de las muestras de efluente minero artificial con Dolomita	80

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1. Dolomitización	17
Ecuación 2. Reacción en la calcinación de caliza dolomítica.....	24
Ecuación 3. Cantidad de adsorbente introducido.....	34
Ecuación 4. Reacción de equilibrio de adsorción	36
Ecuación 5. Constante de equilibrio intrínseca.....	37
Ecuación 6. Porcentaje de disminución de cobre.....	54

RESUMEN

Se estudió la influencia del tiempo de residencia y concentración de dolomita en la disminución de cobre de efluente minero artificial. El estudio experimental se realizó utilizando una solución con contenidos de cobre sometida a diferentes tiempos de residencia a 20, 30 y 40 minutos, y diferentes concentraciones de dolomita a 1500, 2000 y 2500 ppm, con una concentración inicial de cobre de 560.01 ppm. El resultado del estudio concluyó que la disminución de cobre (concentración inicial: 560.01 ppm) a 20 minutos y 1500 ppm de concentración de Dolomita fue de 80.33 % (110.12 ppm Cu) y a medida que el tiempo de residencia aumentaba y la concentración de dolomita aumentaba, la disminución de cobre aumentaba, es así que se llegó a obtener una disminución de 96.80 % (17.92 ppm Cu) a un parámetro de 30 minutos y 2000 ppm de concentración de dolomita. Los resultados son confirmados mediante análisis de varianza para un nivel de confianza de 95%. De esto se concluye que la disminución de cobre por la influencia del tiempo de residencia es de $F_0 = 1292.98$ es mayor al $F_{0.05; 2; 18} = 3.55$, y la influencia de la concentración de dolomita es de $F_0 = 2981.58$ es mayor al $F_{0.05; 2; 18} = 3.55$ y con la influencia del tiempo de residencia y concentración de dolomita es de $F_0 = 129.53$ es mayor al $F_{0.05; 4; 18} = 2.93$, obtenido de manera tabular. Esto confirma la aceptación de la hipótesis alterna, por lo tanto, la influencia del tiempo de residencia y concentración de Dolomita de manera individual como en conjunto si afectan significativamente en la disminución de cobre.

Palabras clave: Adsorción, Dolomita, cobre,

ABSTRACT

The influence of residence time and concentration of dolomite on copper abatement of artificial mineral effluent was studied. The experimental study was carried out using a solution with copper contents subjected to different residence times at 20, 30 and 40 minutes, and different concentrations of dolomite at 1500, 2000 and 2500 ppm, with an initial copper concentration of 560.01 ppm. The result of the study concluded that copper abatement (initial concentration: 560.01 ppm) at 20 minutes and 1500 ppm concentration of Dolomite was 80.33% (110.12 ppm Cu) and as the residence time increased and the concentration of dolomite increased, the copper abatement increased, so that a abatement of 96.80 % (17.92 ppm Cu) was obtained at a parameter of 30 minutes and 2000 ppm concentration of dolomite. The results are confirmed by analysis of variance for a confidence level of 95%. From this it is concluded that the abatement of copper due to the influence of residence time is $F_0 = 1292.98$ is greater than $F_{0.05; 2; 18} = 3.55$, and the influence of the dolomite concentration is $F_0 = 2981.58$ is greater than $F_{0.05; 2; 18} = 3.55$ and with the influence of residence time and concentration of dolomite is $F_0 = 129.53$ is greater than $F_{0.05; 4; 18} = 2.93$, obtained in tabular form. This confirms the acceptance of the alternate hypothesis, therefore, the influence of residence and concentration time of Dolomite individually as a whole if they significantly affect copper abatement.

Keywords: Adsorption, Dolomite, copper,

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1.1. Realidad problemática

Existe actualmente un panorama de amplia preocupación en el ámbito internacional sobre la gravedad que ha alcanzado los diversos tipos de problemas ambientales que aquejan al planeta, como es el caso de la contaminación por residuos sólidos, líquidos y gaseosos que se descargan al suelo, la atmosfera y cuerpos de agua; entre los que se pueden mencionar los relaves mineros. La contaminación de las empresas mineras, mediante sus procesos industriales, los cuales, muchas veces, son vertidos sin un tratamiento adecuado y efectivo, esto ocasiona daños a los recursos hidrobiológicos y deterioro al ecosistema (Rimarachin, 2015).

Los tratamientos de descontaminación y remediación aplicados a los efluentes mineros están basados en procesos activos que son de naturaleza química, donde el costo lo asume la empresa generadora de este tipo de impacto en el medio ambiente. Es por ello, que se hace necesario buscar una alternativa al tratamiento de la acidez de efluentes metalúrgicos provenientes de tratamientos de flotación de minerales polimetálicos sulfurados y efluentes de soluciones de sulfato de cobre provenientes de tratamientos hidrometalúrgicos de la industria del cobre, tanto si las instalaciones se encuentran en operación o en abandono, mediante sistemas de bajo costo y de fácil operación y mantenimiento (Cuizano, 2013).

Uno de los contaminantes más comunes son residuos con metales pesados, entre estos encontramos al cobre, altamente peligroso y causante de enfermedades en su mayoría irreversibles. Esto a provocando una principal atención en estos últimos años

primordialmente al tratamiento que se les pueda dar a los contaminantes, existen diversas formas de cómo dar un tratamiento adecuado respecto a proceso de adsorción.

La contaminación por metales pesados es un problema que ha ido en aumento debido principalmente a actividades antrópicas. Entre las principales fuentes de contaminación se encuentran la minería, la metalúrgica, la agricultura, los vehículos automotores y el aporte natural en ciertos acuíferos (Cossio, 2016).

En México, existen reportes de la presencia de metales pesados en ríos, lagos, cultivos, suelos y aire de zonas urbanas, así como en ambientes costeros y marinos, donde se ha detectado la acumulación de metales tóxicos en tejidos de peces y moluscos de consumo humano (Villanueva & Botello, 2014)

La minería cumple un rol fundamental en la economía de los países del mundo, dentro de los que se encuentran el Perú y en donde constituye un gran factor de desarrollo. Siendo el primer proveedor de divisas aporta hoy más del 60% del total de nuestros ingresos por exportaciones; no obstante, es también un generador de residuos, los cuales, si no son adecuadamente manejados, tienen el potencial de generar impactos ambientales que podrían permanecer mucho tiempo después del cierre de las operaciones; en particular, los relaves y desmontes de mina pueden contener sulfuros metálicos que, al quedar expuestos al oxígeno de la atmósfera, son oxidados y generan drenaje ácido, también es el caso de los metales en solución como el cobre, iniciando una fuente de contaminación que luego es muy difícil y costoso controlar (Rimarachin, 2015).

Ante las situaciones planteadas, se pretende estudiar mediante el presente trabajo experimental de laboratorio y análisis teórico de los fundamentos del fenómeno, la

influencia del tiempo de residencia y la concentración de dolomita sobre la disminución de cobre de un efluente preparado de manera artificial en laboratorio, buscando de esta manera generar un mayor conocimiento con miras al análisis y optimización de procesos de descontaminación ambiental.

1.1.1. Antecedentes

Según Flores (2009), en la investigación manifiesta como objetivo demostrar que la dolomita posee propiedades fisicoquímicas óptimas para el tratamiento de remediación de efluentes metalúrgicos con el método que proponemos en esta investigación, principalmente para los efluentes metalúrgicos provenientes de la flotación de minerales sulfurados de cobre así como los efluentes metalúrgicos provenientes de la lixiviación de minerales oxidados de cobre y concluye afirmando que el efluente de la UNI, presenta un mayor porcentaje de reducción de cobre, con un valor de 97.39%, en comparación con el efluente de la UNMSM”, que presenta un porcentaje de reducción de cobre, con un valor de 95%.. El efluente metalúrgico de la UNMSM”, que se caracteriza por ser un efluente metalúrgico de lixiviación, presento concentraciones iniciales de solución de sulfato de cobre de 1.28 g/L y 3.6 g/L, las cuales fueron diluidas a valores de concentración de cobre 1 g/L y 0.5 g/L, para poder ser sometidas a tratamiento de remediación con dolomita comercial de agregados calcáreos.

En la investigación realizada por Howard, Aparicio, & Prada (2018) manifiestan como objetivo realizar un tratamiento integral de remediación de efluentes de aguas provenientes de la presa de relaves de Cerro Verde a través del proceso de precipitación de iones metálicos con Dolomita como agente remediante demostrando que es una solución técnica al problema de generación de aguas

aciditas, y concluyen afirmando que el porcentaje de reducción de cobre (95.89%) es mayor cuando el efluente se trata con Dolomita sin calcinar, esto se explica debido a que las propiedades de la Dolomita cambian al calcinarse a una temperatura de 700°C a 1000°C transformándose en óxidos de magnesio y de calcio por eliminación del dióxido de carbono. Las Variables de Operación que intervienen en el Tratamiento de Remediación, son: Tamaño de Partícula de Dolomita, Velocidad de agitación, Temperatura de tostación de la Dolomita, Relación Sólido/Líquido y Tiempo de agitación

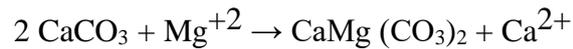
Según Hidalgo (2013), en su tesis denominada Biosorción de cobre y cadmio mediante el aprovechamiento de residuos de madera (Aserrín de pino) y extractos de algas marinas (Alginato de Calcio) de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, México, del tipo de investigación exploratoria con diseño experimental, evaluó la remoción de cobre y cadmio en aserrín y esferas de alginato. De acuerdo a los resultados obtenidos se concluyó que ambos biosorbentes son altamente eficientes en este proceso de adsorción. Se determinó que el efecto que tiene el pH en la adsorción como parámetro juega un papel importante en la remoción por adsorción, y que el pH óptimo para la adsorción de cobre es de pH 3 a 4 y el pH óptimo para la adsorción de cadmio es de pH 6. Encontró que la temperatura afecta de forma diferente al proceso de adsorción, puede estar relacionado a la composición química del adsorbente. La capacidad de adsorción máxima que el autor encontró fue de 200,35 mg/g para el cobre y 221,45 mg/g para el cadmio, con el aserrín 4020,6 mg/g para el cobre y 39,6 mg/g para el cadmio para el alginato.

Según Larenas & Andrago (2014), en su tesis denominada Estudio Isotérmico de biosorción de cobre en aguas utilizando residuos vegetales, de la Universidad Politécnica Salesiana del Ecuador, manifiesta la posibilidad de tomar como punto de partida el uso de materias primas de bajo costo, que de otra forma pueden ser consideradas como residuos sin utilidad. Dentro de esta categoría se hallan los desechos vegetales provenientes de actividades domésticas o agroindustriales. Se siguió el tipo de investigación exploratoria con diseño experimental. Bajo estos criterios se estudió la capacidad de adsorción de materiales celulósicos en función del pH y tiempo de adsorción, siendo el pH óptimo igual a 6 y determinándose la mayor tasa de adsorción entre 15 y 30 minutos. Además, mediante el estudio isotérmico se calculó la capacidad máxima de adsorbente, siendo las condiciones óptimas de 182 mg cobre/ g adsorbente. Todos sus resultados se obtuvieron a 22°C.

1.1.2. Bases Teóricas

A. Dolomita

La Dolomita es un mineral bastante común en las rocas sedimentarias continentales y marinas, se puede encontrar en capas de varios cientos de metros y es uno de los minerales más difundidos en las rocas sedimentarias carbonatadas; se forma por la acción del agua rica en magnesio, sobre depósitos calcáreos, en donde se produce una progresiva sustitución del calcio por el magnesio; a este proceso se le denomina Dolomitización y es un caso concreto de los procesos de sustitución en general o metasomatismo (sustitución de una sustancia por otra), también se forma por actividad hidrotermal. (Biswas & Davenport, 2015).



La Dolomita es un mineral no metálico de carbonato doble de Calcio y Magnesio ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), su naturaleza alcalina le confiere la propiedad para neutralizar la acidez que generan los metales pesados, además de reducir la concentración inicial de los mismos. Otra propiedad importante es que permite reducir otras sustancias contaminantes como arseniatos, antimoniatos, sólidos en suspensión y otros (O'Driscoll, 2008).

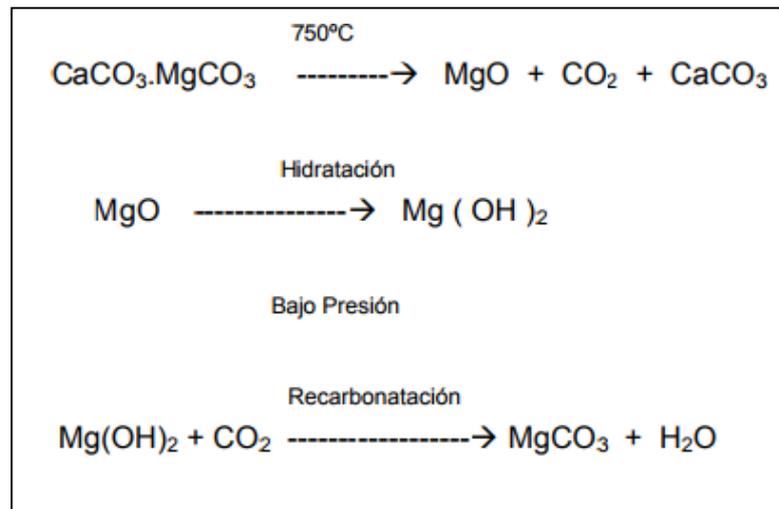


Figura 1. Reacciones de la Dolomita

Fuente: (O'Driscoll, 2008).

La Dolomita es un mineral cuyo nombre se debe al mineralogista francés Dolomieu que fue quien descubrió y anotó la no efervescencia en HCl (ácido clorhídrico) en frío de una roca calcárea. Como mineral carbonatado, la Dolomita es un carbonato de calcio y magnesio [$\text{Ca Mg} (\text{CO}_3)_2$], que se forma por la sustitución e intercambio iónico de un catión Ca^{2+} por otro catión Mg^{2+} en los carbonatos cálcicos. Suele asociarse a calcita, cuarzo y minerales de arcilla y en este sentido es complicada de identificar (Biswas & Davenport, 2015).

Tabla 1.

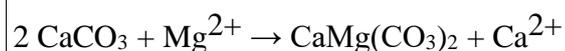
Caracterización de la dolomita

Tipo	Descripción
Formula química	CaMg (CO ₃) ₂
Clase	Carbonatos
Sistema cristalográfico	Trigonal
Hábito	Romboédrico o espático y normalmente masivo o sacaroideo
Color	Incoloro, blanco, amarillento, grisáceo o pardo por impurezas
Color de la raya	Blanco
Brillo	Nacarado, vítreo o mate
Dureza	3.5 – 4 (Mohs)
Exfoliación	Romboédrica perfecta
Otras	Presenta efervescencia con HCl concentrado en caliente, pero no en frío

Fuente: (Biswas & Davenport, 2015).

Las dolomías se originan como consecuencia de procesos post sedimentarios: las calizas, formadas por los procesos antes descritos, pueden ponerse en contacto con aguas enriquecidas en magnesio, lo que da origen al proceso llamado de Dolomitización (Lovera, 2005).

Ecuación 1. Dolomitización



Al ser la Dolomita más densa y de estructura cristalina más compacta que la calcita, este proceso implica un aumento del volumen de huecos de la roca, es decir, de su porosidad. Texturalmente las dolomías no presentan apenas variabilidad, al tratarse de rocas recristalizadas. Pueden preservar relictos texturales de la caliza original. En cuanto a sus aplicaciones, las dolomías se utilizan como piedra de construcción y ornamentación, y también en la fabricación de ciertos cementos. En la industria química, en la obtención de magnesita $[(OH)_2Mg]$, que se emplea en la preparación de revestimientos refractarios siderúrgicos. También tiene aplicación como mena del magnesio metálico. Las dolomías, a diferencia de las calizas, no son solubles en agua, lo que impide el desarrollo de los procesos kársticos sobre ellas. Si tienen una cierta capacidad de almacenamiento de fluidos, relacionada con la porosidad secundaria que desarrollan durante el proceso de Dolomitización (Biswas & Davenport, 2015).

B. Usos comunes y nuevos de la caliza dolomítica

La dolomita, carbonato doble de calcio y magnesio, es un componente en vez de una mezcla de calcita y magnesita. La dolomita tiene una fórmula química de $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, con un peso molecular de 184.4 y una gravedad específica de 2.84 g/cm^3 . Teóricamente, la dolomita pura contiene 45.7% de $MgCO_3$ y 54.3% $CaCO_3$. Su dureza es 3.5-4 en la escala de Mohs y su sistema cristalino es romboédrico. La caliza dolomítica tiene 30.4% CaO , 21.8% MgO , y 47.8% CO_2 . Las impurezas tales como: sílice (SiO_2), arcillas, esquisto, feldespato, otros, son usualmente asociados con la caliza dolomítica (O'Driscoll, 2008).

Los más importantes usos de la Dolomita están en la manufactura de los refractarios de magnesita, cal de alto magnesio, cementos especiales, un flux para las aleaciones de fierro, y como una fuente para magnesio. En este reporte, los usos de dolomita son clasificados como sigue (Biswas & Davenport, 2015):

La cal dolomita alta en magnesio, es una alternativa eficaz para corregir suelos ácidos y sobre todo para corregir la relación calcio - magnesio en algunos suelos, la cual no debe ser mayor de 2/1 respectivamente (Chopin & Walen, 2013).

Los usos de la dolomita dependen principalmente de sus propiedades físicas y químicas. De acuerdo a sus propiedades físicas la podemos usar como piedra para edificios; por sus propiedades químicas las podemos usar en la manufactura de cementos Portland o cal; plásticos; pinturas; polvos para dientes; antiácido; en la eliminación de dióxido de azufre de los gases de combustión y producción de dióxido de carbono; entre otros. Este mineral con alto grado de pureza es muy importante particularmente para aplicaciones como dolomita refractaria y vidrio plano; otras aplicaciones importantes son como fundente en metalurgia; en la manufactura de cerámica, pinturas y cargas blancas En la agricultura, la dolomita al igual que la calcita, es una fuente de magnesio y calcio que constituye un fertilizante indispensable al modificar el PH del suelo, logrando regular su acidez, mejorándolo e incrementando el rendimiento de los cultivos. En la industria química, para la preparación de sales de magnesio y como mena de magnesio (Mg) metálico. Como material de construcción, para cementos especiales y como piedra ornamental; de interés científico y coleccionista; es un excelente aislante térmico y es utilizada también para desacidificar el agua. La variedad de dolomita negra es utilizada principalmente en la industria del vidrio

y fundición de hierro; mientras que la dolomita blanca además de ser utilizada en la industria del vidrio y fundición de hierro, también se usa en la industria de alimentos balanceados y cerámica. La dolomita además de compartir los usos comunes con la caliza, es considerada una fuente vital de magnesio para la industria del acero, del vidrio y agrícola. Actualmente, algunos productores de acero han estado utilizando una cal más dolomítica, pues ésta alarga la vida del ladrillo refractario en los altos hornos (O'Driscoll, 2008).

C. Yacimientos de dolomita

La dolomita aparece principalmente en masas rocosas extensas formando las calizas dolomíticas y su equivalente cristalino, el mármol dolomítico. Se supone generalmente que la dolomita, como roca, es de origen secundario, formado a partir de la caliza ordinaria, reemplazando parte de Ca por Mg. El reemplazamiento puede ser solamente parcial y así la mayor parte de las rocas dolomíticas son mezclas de dolomita y calcita. También aparece como mineral filoniano hidrotérmico, principalmente en los filones de plomo y zinc que atraviesan las calizas, asociado a fluorita, calcita, baritina y siderita (Cornelis, 1997)

Tabla 2.

Principales productores de dolomita en La Libertad

Categoría	Unidad	Región	Provincia	Distrito	Producto
Minería Artesanal	José Antonio S.A.C 2	La Libertad	Trujillo	Simbal	Caliza / Dolomita
Pequeña Minería	Calcareos 2004 S.A.C	La Libertad	Trujillo	Simbal	Caliza / Dolomita
Minería Artesanal	CMD S.A.C	La Libertad	Trujillo	Simbal	Caliza / Dolomita

Fuente: (Ministerio de energía y minas, 2017).

D. Contaminación química de los procesos mineros

Los residuos de reactivos utilizados en flotación acompañan tanto a los relaves sólidos como a los líquidos descargados en los relaves. Los reactivos de flotación pueden ser cal, ditiofosfatos, xantatos, cromatos, sulfitos, sulfato de cobre, sulfato de zinc, ácidos grasos, alcoholes, aceites y cianuro entre otros, dependiendo del requerimiento metalúrgico específico de cada operación. Este tipo de contaminación se presenta por la naturaleza de los reactivos que se usan en la minería para el procesamiento de minerales, destacando los ácidos H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , los alcalinos CaO , $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, $NaOH$, NH_4OH , NH_3 , así como también los espumantes y colectores que son de origen orgánico, o los modificadores inorgánicos, así como los silicatos y cromatos. Generalmente se aplican en pequeñas concentraciones en las operaciones más eficientes; los reactivos orgánicos de flotación se descomponen rápidamente y son rara vez

responsables de algún impacto ambiental serio (McCandless, Craigie, & West, 2015).

El proceso de flotación puede también liberar otros constituyentes en solución, dependiendo de la extensión en la cual éstos puedan estar presentes en el mineral y de su solubilidad. Más importantes pueden ser los metales potencialmente tóxicos, tales como: arsénico y selenio (sólo si están presentes en el mineral) que pueden ser solubles cerca del pH neutro. Algunos de estos metales pueden ser tóxicos para el consumo humano en mayores concentraciones. La toxicidad de los elementos metálicos depende de la concentración del metal, acidez y dureza, los elementos más contaminantes son: sodio, hierro, plomo, zinc, cobre, cadmio, mercurio, molibdeno, cobalto, fósforo, estaño, plata, bismuto, antimonio, sulfuros, carbonatos, fosfatos, sulfatos, nitratos, sílice, yodo, entre otros (Binti, 2014).

Estos metales cuando se encuentran disueltos en el agua en forma iónica ó en moléculas complejas cambia la estructura molecular. Otra forma de efecto tóxico es por efecto de los aceites, lubricantes y petróleo diésel, que si tienen contacto con efluentes líquidos forma una capa delgada sobre la superficie impidiendo la oxigenación y por ende matando a la flora y fauna acuática. El incremento en el pH causa una adsorción de los metales disueltos sobre varias de las fases sólidas en la columna de agua (Romero, 2016).

Las fases sólidas interactúan con los constituyentes disueltos en las aguas naturales que consisten de una variedad de componentes que incluyen minerales de arcilla, carbonatos, cuarzo, feldespato y sólidos orgánicos. Estos

componentes son usualmente cubiertos con hidróxido de manganeso y óxidos de hierro, y por sustancias orgánicas (Biswas & Davenport, 2015).

Comúnmente, la adsorción de los metales se incrementa de casi cerca de cero a casi 100% cuando el pH se incrementa a través de un amplio rango crítico de 1 a 2 unidades. Esto significa que un cambio relativamente pequeño en el pH de la superficie del agua causa un agudo incremento ó disminución en la concentración de un metal disuelto. Este comportamiento es un ejemplo de una respuesta no lineal de los metales pesados para los cambios ambientales. La adsorción es característica para cada metal. En aguas naturales más que un metal pesado que está presente y presenta una adsorción competitiva puede tomar lugar. Los mayores cationes tales como Mg^{2+} ó Ca^{+2} también compiten para los lugares de adsorción con los metales. El conocimiento del modo de ocurrencia de los metales pesados (por ejemplo: su distribución en formas iónicas, su asociación con ligandos y la adsorción de materia suspendida) no es simplemente de interés académico, debido a que la forma iónica del metal es generalmente la más tóxica (Volesky, 2015).

E. Proceso de la cal dolomítica

La cal Dolomítica es el nombre dado a la cal viva formada de calcinar caliza Dolomítica natural que contenga casi un porcentaje en peso molar igual al óxido de calcio a óxido de magnesio. Idealmente, esta cal viva contendría 56% de óxido de calcio, 40% de óxido de magnesio y el 4% de otras impurezas importantes óxido de hierro, óxido de aluminio, dióxido de silicio y azufre. La temperatura mínima para la disociación del carbonato de calcio es de 898°C. Para los propósitos prácticos de la producción, sin embargo, el rango de

temperaturas del horno es de una temperatura inicial alrededor de 954°C a una temperatura final alrededor de 1066°C. Estas temperaturas pueden variar dependiendo de la naturaleza de la Dolomita que se calcine (Flores, 2009).

Ecuación 2. Reacción en la calcinación de caliza dolomítica.

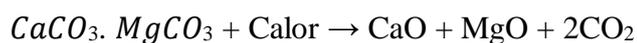


Tabla 3.

Propiedades químicas/físicas de la dolomita

Propiedades químicas/físicas	Dolomita
Carbonato de calcio, CaCO ₃	55.35%
Óxido de calcio, CaO	31.00%
Carbonato de Magnesio MgCO ₃	42.25%
Óxido de Magnesio MgO	20.20%
Sílice, SiO ₂	1.65%
Óxido de fierro, Fe ₂ O ₃	0.23%
Alumina, Al ₂ O ₃	0.21%
Azufre, S	0.01%
Óxido de Sodio, Na ₂ O	0.03%
Carbonato de Manganeseo, Mn ₂ O ₃	0.02%
Óxido de Titanio, TiO ₂	0.01%
Óxido de potasio, K ₂ O	0.08%
Perdida por ignición	46.40%
Gravedad especifica volumen, ASTM C127	277.3
Absorción, ASTM C127	0.75%
Abrasión, ASTM C131	20.20%
Valor, sulfato de magnesio, ASTM C88	0.34%
Partículas trituradas	100.00%
Índice de trabajo de enlace	8.8 Kwh/tc

Fuente: (Biswas & Davenport, 2015).

F. Métodos convencionales para tratamiento de metales pesados

Durante las últimas décadas, varios métodos se han ideado para el tratamiento y eliminación de metales pesados. Numerosas industrias (por ejemplo, galvanoplastia, las operaciones de acabado de metales, la producción de los procesos electrónicos de circuito, de acero y no ferrosos y la producción de químicos finos y farmacéuticos) descargan una variedad de metales tóxicos en el medio ambiente. Desde hace varios años, es obligado las industrias eliminen sus contaminantes metálicos de los vertidos líquidos. Los procedimientos comúnmente utilizados para la eliminación de iones metálicos de corrientes acuosas son la precipitación química, cal coagulación, intercambio iónico, ósmosis inversa y la extracción de disolvente. La descripción del procedimiento de cada método se presenta a continuación (Kipling, 2012).

Precipitación química. Consiste en la separación de los iones metálicos de una disolución como consecuencia de la disminución de la solubilidad de los metales con el incremento del pH. La precipitación química consiste en la formación del hidróxido metálico correspondiente mediante el ajuste del pH a través de la adición de compuestos básicos como hidróxido sódico (NaOH), hidróxido cálcico ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) o cal (CaO) siendo el método más ampliamente utilizado para la eliminación de metales disueltos en el agua residual (McCandless, Craigie, & West, 2015).

Oxidación-reducción. Consiste en la adición de un compuesto que actúa como agente oxidante o reductor, produciéndose una transformación como consecuencia de la transferencia electrónica entre el compuesto añadido y los compuestos presentes en el agua residual. Se utilizan para eliminar un compuesto

contaminante del agua residual por cambio de fase, como en la transformación de nitrato a nitrógeno y así su fácil eliminación (Hidalgo, 2013).

Intercambio iónico. Permite eliminar metales presentes en elevada concentración en efluentes de empresas de diversos sectores industriales como el de mecanizado y preparación de metales, la industria del sector de la electrónica, los recubrimientos y acabados metálicos, la industria farmacéutica, etc. La utilización de resinas suficientemente específicas puede permitir la recuperación de los metales (Craigie, 2013).

Proceso de membranas. Consiste en una separación física de los solutos presentes en el agua residual al pasar a través de una membrana selectiva a cierto tipo de iones. Los procesos de membrana se dividen en microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa, diálisis y electrodiálisis. Se diferencian entre sí por el material constituyente de la membrana, la naturaleza de la fuerza impulsora, el mecanismo de separación y el tamaño de poro de la membrana. Concretamente, para la eliminación de metales pesados se emplean la ultrafiltración, la nanofiltración y la ósmosis inversa (Binti, 2014).

Tratamientos electroquímicos. Son reacciones de oxidación-reducción inducidas por la aplicación de energía eléctrica externa entre dos electrodos que se encuentran inmersos en una disolución conductora. La aplicación más conocida de esta tecnología es la reducción catódica de los iones metálicos de una disolución para la deposición del metal (Kurniawan, Chan, Lo, & Babel, 2014).

Extracción con disolventes. El tratamiento con disolventes para la eliminación de metales pesados consiste en la extracción del metal por contacto del efluente contaminado con un disolvente orgánico, seguido de una separación de la fase orgánica del efluente descontaminado. Una vez alcanzada la separación de fases, el disolvente orgánico cargado de metal pesado se pone en contacto con una corriente acuosa para recuperar el metal y permitir la reutilización del disolvente.

Adsorción con carbón activado. La adsorción es un proceso en el que átomos, iones o moléculas son retenidas en la superficie de un material. Consiste en un proceso de separación de un soluto presente en una fase líquida o gas que se concentra sobre la superficie de otra fase generalmente sólida. Se considera un fenómeno superficial. Se denomina adsorbato al soluto y adsorbente a la fase sobre la cual se acumula (Pacheco, Pimentel, & Roque, 2014).

Adsorción. Es un proceso por el cual ciertos tipos de materiales de origen natural retienen y concentran en su superficie sustancias y compuestos de diversa naturaleza química presentes en disoluciones acuosas (Gabaldón, Marzal, & Alvarez, 2013). La aplicación de esta tecnología se ha estudiado ampliamente para la contaminación por metales (Schiewer & Balaria, 2012). El término adsorción hace referencia a un tipo específico de adsorción.

G. Comparación de métodos y procesos de eliminación de metales pesados en agua

La selección del tratamiento de aguas contaminadas en general, y con metales en particular, debe realizarse teniendo en cuenta la composición de la corriente a tratar, el rendimiento global de la operación, los límites de vertido, la flexibilidad y fiabilidad del tratamiento y su impacto ambiental. Asimismo,

deben contemplarse los parámetros económicos como la inversión inicial y los costes de operación. Respecto a la composición de la corriente a tratar, en la tabla se muestra un resumen general de los intervalos de aplicación de las tecnologías de tratamiento de efluentes contaminados por metales descritas en esta sección (Tapia, Muñoz, Torres, & Yarango, 2014).

Tabla 4.
Características de las técnicas de tratamiento de metales

Técnica	Cambio de pH	Selectividad	Influencia de sólidos suspendidos	Tolerancia a moléculas orgánicas	Concentración de metal de trabajo, mg/l
Precipitación química como hidróxidos	Tolerante	No selectiva	Escasa	Moderada	> 10
Oxidación-reducción	Tolerancia limitada	Moderada	Escasa	Moderada	-
Intercambio iónico	Tolerancia limitada	Selectiva	Importante	Moderada	< 100
Tratamientos electroquímicos	Tolerante	Moderada	Según el diseño	Puede adaptarse	> 10
Proceso de membrana	Tolerancia limitada	Moderada	Importante	Escasa	> 10
Extracción con disolventes	Algunos sistemas son tolerantes	Selectiva	Importante	Escasa	> 100
Adsorción con carbón activado	Tolerancia limitada	Moderada	Importante	Moderada	< 10
Adsorción	Tolerancia limitada	Moderada	Importante	Moderada	-

Fuente: (Agouborde, 2015).

Entre los tratamientos físico-químicos, el más ampliamente utilizado a nivel industrial es la precipitación química. En un estudio publicado por Kurniawan, Chan, Lo, & Babel. (2014), se efectúa un análisis comparativo de distintos tratamientos físico-químicos para la eliminación de metales pesados como Cd, Cr, Cu, Ni y Zn de aguas contaminadas, prestando especial atención a la precipitación química, coagulaciónfloculación, intercambio iónico y la filtración con membranas. En este estudio se concluye que el intercambio iónico y los procesos de membrana han sido los más ampliamente estudiados, atendiendo al número de publicaciones existentes en la bibliografía. En la tabla se muestran las ventajas y los inconvenientes de algunas técnicas de tratamiento físico-químicas estudiadas por Kurniawan, Chan, Lo, & Babel. En este estudio se pone de manifiesto que no existe un tratamiento universal para la eliminación de los metales pesados en aguas, y que la selección del tratamiento depende de factores como la concentración inicial de metal, el rendimiento global, la flexibilidad y fiabilidad del tratamiento.

Tabla 5.

Comparación de algunas de las técnicas físico-químicas de tratamiento de metales

Tratamiento	Contaminante	Ventajas	Desventajas
Precipitación química	Metales	Bajo coste de inversión, operación sencilla	Generación de fango, coste de tratamiento de fangos
Intercambio iónico	Compuestos iónicos	Sin generación de fango, menor tiempo necesario	Elevado coste de inversión
Ultrafiltración	Compuestos de elevado peso molecular	Menor espacio requerido	Costes de operación elevados, ensuciamiento de membrana
Nanofiltración	Sulfatos y dureza del agua	Menor presión que en la ósmosis inversa	Elevado coste, ensuciamiento de membrana
Osmosis inversa	Compuestos orgánicos e inorgánicos	Elevada eliminación, resistencia a elevadas temperaturas	Elevado consumo energético, ensuciamiento de membrana

Fuente: (Agouborde, 2015).

H. Adsorción

Fenómeno de acumulación de partículas sobre una superficie, la sustancia que se adsorbe es el adsorbato y el material sobre el cual lo hace es el adsorbente. La adsorción es la acumulación de moléculas de soluto en la superficie de un sólido.

Se distingue entre adsorción física (fisisorción), en la que la especie adsorbida

mantiene su forma química original y en la que intervienen atracciones de tipo electrostático y fuerzas de van der Waals; y la adsorción de tipo química (quimisorción), en la que la especie adsorbida cambia de forma química como consecuencia de su interacción con el sólido. En general, en la adsorción física, la velocidad del proceso global está controlada por etapas de transferencia de materia (Seader & Henley, 2015)

Tipos de adsorción

De acuerdo a las fuerzas de interacción entre las moléculas de adsorbente y adsorbato, se acepta la existencia de dos tipos fundamentales de adsorción:

Fisisorción. Este tipo de adsorción es más frecuente y puede invertirse con facilidad. La capa adsorbida en este tipo de adsorción puede variar en espesor desde una molécula a muchas moléculas debido a que las fuerzas de Van Der Waals se pueden extenderse desde una capa de moléculas a otras (Schiewer & Balaria, 2012).

Quimisorción. Este tipo de adsorción es difícilmente reversible y se necesita algún tipo de catalizador que separe las capas de moléculas que se han generado en el proceso, este tipo de adsorción se manifiesta únicamente, cuando el adsorbente y el adsorbato tienden a formar un compuesto. La quimisorción es difícil de revertir, no puede por sí misma, dar lugar a una capa de más de una molécula de espesor, debido a la especificidad del enlace entre el adsorbente y el adsorbato (Agouborde, 2015).

Equilibrio de adsorción

El proceso de adsorción de metales pesados puede estudiarse mediante la realización de experimentos en discontinuo o en continuo, siendo mayoritarios

los trabajos publicados que contienen estudios en discontinuo. La información proporcionada por ambos tipos de experimentos es diferente, de manera que la realización de experimentos de discontinuo está dirigida al conocimiento del equilibrio de adsorción y la cinética del proceso (Volesky, 2015).

Además, los estudios en discontinuo permiten determinar la influencia ejercida por diversos parámetros, como el pH, la temperatura, la fuerza iónica o el tiempo de contacto, sobre el proceso de adsorción en un espacio tiempo relativamente corto. Los ensayos consisten en poner en contacto el material adsorbente con la disolución que contiene el metal, en un recipiente con agitación continua. Estos ensayos pueden realizarse tanto para observar la influencia de alguna de las variables del proceso como para determinar las capacidades de adsorción (Seader & Henley, 2015).

Determinación experimental del equilibrio de adsorción

Uno de los objetivos fundamentales de los experimentos en discontinuo es determinar el equilibrio de adsorción, información fundamental para el diseño de los sistemas industriales. En este tipo de ensayos, el tiempo de contacto entre el soluto y el adsorbente debe ser aquel que asegure que se alcance una situación de equilibrio. En este punto, puede calcularse la concentración de metal en la fase sólida (Q_e , mg/g) a partir de la concentración de metal remanente, en equilibrio o final en la fase líquida (C_e , mg/L, ppm), conociendo la cantidad de adsorbente introducido (m_B , g), la concentración de metal inicial (C_i , mg/L, ppm) y el volumen de disolución (v_d , L), según

Ecuación 3. Cantidad de adsorbente introducido

$$Q_e = (c_i - c_e) \frac{v_d}{m_B}$$

Q_e = cantidad de soluto (mg/l)

C_i = concentración inicial (mg/l)

C_e = concentración final (mg/l)

V_d = Volumen de disolución (l)

m_B = cantidad de adsorbente introducido (g)

Generalmente, la determinación de la cantidad de soluto retenido por el adsorbente se realiza a temperatura constante, y la relación entre la cantidad de soluto adsorbida por unidad de masa de adsorbente y la concentración de soluto en el equilibrio se conoce con el nombre de isoterma de adsorción.

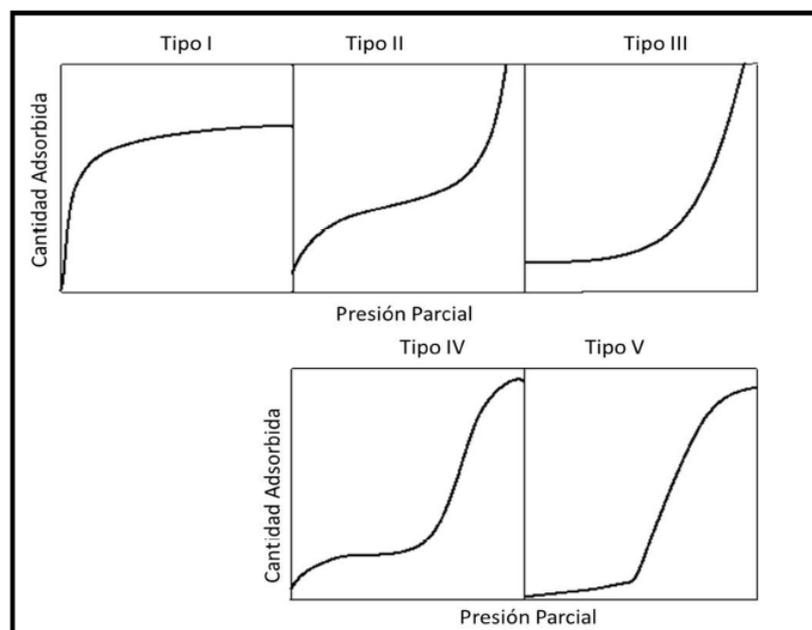


Figura 2. Clasificación de las isotermas de adsorción según la forma de la curva (Kipling, 2012).

La forma típica de las isothermas de adsorción se ha estudiado ampliamente en el caso de la adsorción de gases. Se distinguen 5 tipos de isoterma de adsorción según la forma de las curvas, como se muestra en la figura 2. Las curvas de tipo I se han denominado tradicionalmente como isothermas favorables, mientras que las curvas convexas de tipo III pueden definirse como isothermas desfavorables. Los tipos II, IV y V se caracterizan por tener uno o más puntos de inflexión. Los términos favorable y desfavorable hacen referencia a la variación de la cantidad retenida al aumentar la concentración de adsorbato. Así, en las isothermas favorables, se observa un gran incremento en la cantidad retenida a baja concentración al aumentar la concentración de adsorbato, mientras que en las isothermas desfavorables se precisa un gran aumento de la concentración para observar un incremento significativo en la cantidad retenida (Tapia, Muñoz, Torres, & Yarango, 2014).

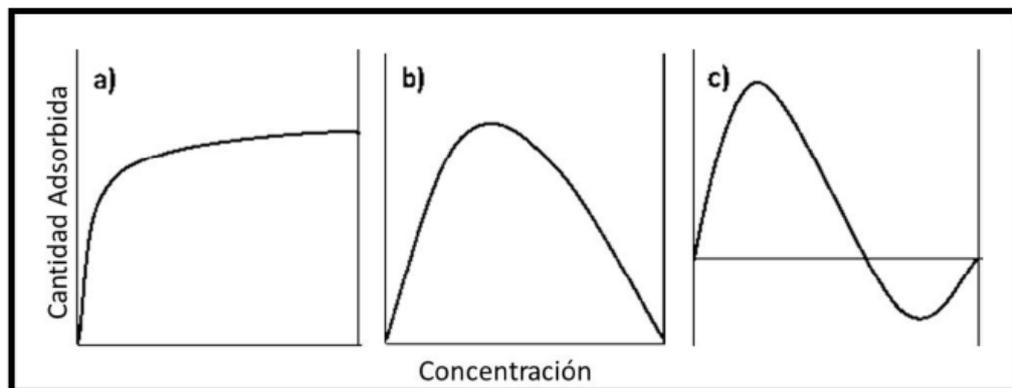


Figura 3. Ejemplos de isothermas de adsorción compuestas para la adsorción de líquidos (Kipling, 2012).

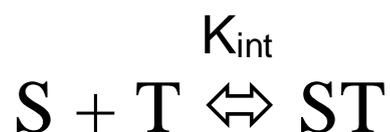
Según Kipling (2012) las isothermas de adsorción de líquidos pueden presentar formas distintas a las obtenidas para gases cuando se realizan los estudios de adsorción en un amplio intervalo de concentraciones. Las isothermas de adsorción de líquidos pueden tener la forma que se muestra en la figura 3.

La isoterma con la forma representada en la figura 3a corresponden a datos experimentales obtenidos con concentraciones de soluto tales que la disolución inicial soluto-solvente es homogénea y que únicamente se produce adsorción de soluto. En cambio, si se obtienen datos experimentales en un amplio intervalo de concentraciones pueden obtenerse curvas con la forma representada en la figura 3b y la figura 3c en la que se observa la aparición de valores de adsorción negativos. Estas isothermas se denominan isothermas compuestas o isothermas de cambio de concentración y son el resultado de la adsorción del solvente a concentraciones elevadas (Kipling, 2012).

Modelación matemática del equilibrio de adsorción

Según Craige (2013), se han propuesto numerosos modelos para representar las isothermas de adsorción. La reacción de equilibrio de adsorción puede esquematizarse de forma general con la siguiente ecuación:

Ecuación 4. Reacción de equilibrio de adsorción



Donde:

S = Centros activos libres del sólido

T = Solute en la fase líquida

ST = Especie adsorbida.

K_{int} = Constante de equilibrio intrínseca

Ecuación 5. Constante de equilibrio intrínseca

$$K_{\text{int}} = \frac{[ST]}{[S][T]} \frac{\gamma_{SM,s}}{\gamma_s \gamma_M}$$

K_{int} = Constante de equilibrio intrínseca

[ST] = Concentración de productos.

[S] [T] = Concentración de cada uno de los reactivos.

$\gamma_s \gamma_m$ = Coeficientes de actividad de especies en disolución.

$\gamma_{sm,s}$ = Coeficientes de actividad de especies en la superficie del sólido.

En los sistemas ideales los coeficientes de actividad son iguales a la unidad; sin embargo, en condiciones reales los coeficientes de actividad pueden ser distintos de la unidad, indicando que tanto la fase líquida como la fase sólida son no ideales. Teniendo en cuenta lo anterior, los modelos de equilibrio pueden clasificarse en dos grandes grupos, modelos ideales y no ideales (Volesky, 2015).

Los modelos ideales engloban los coeficientes de actividad de las especies involucradas en el proceso de adsorción en la constante de equilibrio que, por lo tanto, es una constante aparente. Son los más ampliamente utilizados debido a su simplicidad, especialmente en aquellos casos en los que el mecanismo de enlace no es conocido. Algunos de los modelos ideales más utilizados en adsorción son el modelo de Langmuir, el modelo de Freundlich, el modelo BET

(Brunauer - Emmett - Teller) y el modelo de Redlich-Peterson. Los parámetros de estos modelos suelen ser fuertemente dependientes de las condiciones en las que se realicen los ensayos y, como consecuencia, tienen una capacidad predictiva limitada. Son modelos que se han utilizado tanto para la adsorción desde fase líquida como gaseosa, y tanto para compuestos orgánicos como para especies iónicas (Tunali, 2016).

Los modelos ideales no incluyen el efecto de factores como el pH, la fuerza iónica o la presencia de otros iones. El modelo ideal más utilizado es el modelo de Langmuir. Este modelo puede modificarse para incluir los efectos competitivos ocasionados por presencia de otros iones, dando lugar a modelos llamados de tipo Langmuir multicomponente (Volesky, 2015).

Éstos pueden ser utilizados tanto para describir procesos en los que el intercambio iónico sea el mecanismo predominante como en los procesos en los que coexisten el intercambio iónico y la formación de enlaces covalentes. Los modelos no ideales se subdividen según se considere la falta de idealidad en la fase líquida o en la fase sólida, o en ambas. Los modelos no ideales más conocidos son los modelos de complejación superficial, que consideran la no idealidad de ambas fases (Seader & Henley, 2015).

I. Factores que afectan la adsorción de metales pesados

La adsorción permite el uso de gran variedad de materiales de diferente naturaleza físico-química. Como consecuencia, los mecanismos de interacción entre los metales pesados y los adsorbentes son muy variados y, en ocasiones, complejos, como se ha comentado anteriormente. Además, las capacidades de

eliminación dependen, no solo del tipo de material adsorbente y del soluto, sino también de otros factores que se describen en esta sección (Agouborde, 2015).

Tipos del Material adsorbente. Los materiales utilizados como adsorbentes, son: dolomita, composición y reactividad química de la superficie del adsorbente determina los mecanismos de retención de los adsorbatos y condiciona, en gran medida, su capacidad de eliminación (Espinheira & Rocha, 2014).

La caracterización de los centros activos del adsorbente, atendiendo a los grupos funcionales presentes, y la identificación de los mecanismos de interacción facilitan la optimización de las condiciones de operación y la mejora del rendimiento de la misma. La importancia de cada grupo funcional en el proceso de adsorción depende tanto de la cantidad de centros activos con dicho grupo presentes en el material como de su accesibilidad, así como de su estado químico y de la afinidad con el adsorbato. En general, la presencia de grupos funcionales con oxígeno favorece la adsorción de metales pesados. Éstos pueden ser diferentes según el adsorbente, siendo los más comunes los grupos carboxílicos, fenólicos, fosfatos, sulfatos, amino, amida e hidroxilo. En particular, los grupos ácidos como los carboxílicos y fenólicos pueden disociarse e intercambiar protones por iones metálicos de la disolución si el pH de la disolución es superior al logaritmo de la constante de disociación del grupo ácido (pKa). Asimismo, los grupos amino y amida son neutros cuando están desprotonados y cargados positivamente cuando están protonados; por tanto, éstos atraen aniones si el pH de la disolución es bajo (McCandless, Craigie, & West, 2015).

Tamaño de Partícula. El tamaño de partícula del adsorbente afecta tanto a la capacidad de adsorción como a la velocidad de la reacción. La existencia de un

mayor número de centros activos disponibles para la reacción y la mayor facilidad con que el adsorbato puede acceder a ellos, con una menor limitación a la difusión en el interior de los poros, son las causas del aumento de la capacidad de retención con la disminución del tamaño de partícula. Algunas investigaciones determinaron que la piel de naranja con un menor tamaño de partícula alcanzaba el equilibrio tras 30 minutos de contacto entre el adsorbente y la disolución, mientras que para aquella de mayor tamaño fueron necesarias entre 1 y 2 minutos para alcanzar la máxima saturación (Craigie, 2013).

Tipo de Metal. Las propiedades físicas y químicas de los metales condicionan su comportamiento en disolución que, a su vez, da lugar a una interacción diferente con la superficie del sólido. Como consecuencia, la capacidad de retención de los sólidos depende también del tipo de metal que se considere. Existen en la bibliografía numerosos estudios comparativos de las características de adsorción de un sólido con diferentes metales pesados, (Izquierdo, 2014).

Algunos autores han relacionado la diferencia de afinidad de algunos sólidos por ciertos metales con la electronegatividad del metal o con el valor de la constante de equilibrio de la primera reacción de hidrólisis del metal obtuvo un porcentaje de eliminación de Cu superior al del Ni, en su estudio de adsorción sobre carbón activado, lo que atribuyeron a una mayor electronegatividad del Cu, así como a una constante de formación de la especie CuOH^+ superior a la de la especie NiOH^+ (Chopin & Walen, 2013).

pH de la Solución. El pH es uno de los factores con mayor influencia sobre la adsorción de metales pesados. El valor de pH de la disolución determina no solo

la especiación de la superficie del material, en particular el grado de protonación de los grupos funcionales, sino también la química en disolución de los metales (hidrólisis, complejación por ligandos orgánicos e inorgánicos, reacciones redox, precipitación), que afectará a la disponibilidad del metal para la adsorción (Pacheco, Pimentel, & Roque, 2014).

Es importante destacar que el pH óptimo es diferente para cada sistema de adsorción estudiado, en función, tanto del metal como del adsorbente y de la composición de la disolución que contiene el metal a eliminar. En la mayoría de trabajos en los que se ha estudiado el efecto del pH sobre la retención de metales pesados, se ha observado un aumento de la capacidad de adsorción con el aumento del pH. Por lo que respecta a la química de la disolución, este hecho se ha atribuido a una disminución de los efectos competitivos por los centros activos del material entre los protones y el metal (Agouborde, 2015).

Por lo que respecta al sólido, el efecto del pH sobre la eficacia de la adsorción se debe a su influencia sobre la disociación de los grupos funcionales de la superficie del adsorbente, que a su vez modifica la carga eléctrica en la superficie (Siccha, 2013).

Fuerza Iónica de la Disolución. Es función de la concentración de todos los iones presentes en ella, y juega un papel muy importante en la distribución de la carga eléctrica en la interfase sólido-líquido. La distribución de iones alrededor de la superficie del sólido puede explicarse con la Teoría de la Doble Capa eléctrica de Gouy-Chapman. Según esta teoría, la interfase sólido-líquido está formada por dos capas: una capa superficial próxima a la superficie del sólido formada por los iones adsorbidos específicamente, y una capa difusa formada

por contraiones que se aproximan a la primera para equilibrar el exceso de carga superficial. La atracción electrostática a la que están sometidos estos iones se opone a la tendencia a difundirse en la dirección de disminución de la concentración. La aparición de estas dos fuerzas opuestas, atracción electrostática y difusión, tiene como resultado la formación de la capa de iones alrededor de las partículas. El exceso de iones sobre la superficie del sólido ocasiona la aparición de una diferencia de potencial electrostático entre el sólido y la disolución, que es máximo sobre la superficie del sólido y disminuye con la distancia a éste. El aumento de la fuerza iónica de la disolución da lugar a una disminución del espesor de la doble capa eléctrica y del potencial electrostático. El estrechamiento de la doble capa puede permitir una mayor aproximación de los iones metálicos a la superficie del adsorbente que promovería la adsorción. Sin embargo, la presencia de muchos iones distintos en la disolución puede ocasionar la formación de complejos metálicos y la aparición de efectos competitivos, que disminuyan la afinidad del metal por el sólido adsorbente (Agouborde, 2015).

Presencia de Otros Metales en la Solución. La capacidad de retención de los adsorbentes puede verse afectada por la presencia de otros metales pesados en la disolución, dependiendo de la diferente afinidad entre las especies iónicas de la disolución y los centros activos del material. Esta diferencia puede ocasionar la aparición de efectos competitivos entre las especies de la disolución y, en consecuencia, una variación de la capacidad de retención de los metales, respecto a su capacidad en disoluciones con un único adsorbato (Craigie, 2013).

Investigadores estudiaron la adsorción competitiva de Cu y Zn sobre carbón activado mediante la realización de experimentos en discontinuo y observaron una disminución del porcentaje de eliminación de ambos metales respecto de la adsorción simple de cada uno de ellos, y que esta disminución era mayor cuando la relación metal/sólido se aumentó. Asimismo, determinaron que para una misma relación metal/sólido se produjo una mayor reducción del porcentaje de eliminación al aumentar el pH. La disminución del porcentaje de metal eliminado fue más acusada para el Zn (Gabaldón, Marzal, & Alvarez, 2013).

Presencia de Agentes Complejantes. La importancia de la presencia de agentes complejantes en las aguas residuales con metales pesados radica en el hecho de que modifican la especiación de los metales presentes en la disolución, y, en consecuencia, el proceso de adsorción se ve afectado notablemente. Este factor no ha sido ampliamente estudiado y el número de trabajos al respecto es reducido. El efecto de la presencia de agentes complejantes es diferente según el tipo de adsorbente estudiado y las condiciones físico-químicas de la disolución (Cossio, 2016).

Tiempo de Contacto. La reacción de adsorción de metales pesados normalmente se completa en un intervalo de tiempo reducido, alcanzándose el equilibrio en pocos minutos. Wang (2003), en sus experimentos de adsorción de Cu sobre varios carbones activados, concluyeron que la mayor parte de la adsorción se produjo durante la primera hora de contacto, pero que era necesario un contacto de al menos 6 minutos para que se alcanzara el equilibrio. El estudio de la capacidad de adsorción de materiales celulósicos para remover cobre en función del pH y tiempo de adsorción, se establece que su pH óptimo es 6,

determinándose que la mayor tasa de adsorción se llevó a cabo en 15 y 30 minutos (Lorenas & Andrango, 2014)

Temperatura. La temperatura a la cual el proceso de adsorción tiene lugar influye tanto en la velocidad de adsorción como en el grado en que la adsorción se produce. La dependencia de la constante de equilibrio aparente de adsorción (K_c) con la temperatura, puede describirse termodinámicamente mediante la siguiente ecuación (Van-Ness & Abbott, 2017).

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$

Donde:

ΔS^0 representa el cambio de entropía (J/mol°C),

ΔH^0 el calor de adsorción o cambio de entalpía (J/mol),

T la temperatura (°C)

R la constante universal de los gases ideales (J/mol °C).

En los casos en que la adsorción es exotérmica, el calor de reacción es negativo ($\Delta H^0 < 0$) y por tanto está favorecida a bajas temperaturas. En cambio, si la adsorción es endotérmica ($\Delta H^0 > 0$), se ve favorecida a elevadas temperaturas (Volesky, 2015).

1.2. Formulación del problema

¿En qué medida influye el tiempo de residencia y la concentración de Dolomita en la disminución de cobre de efluente minero artificial, Trujillo, 2019?

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Determinar la influencia del tiempo de residencia y concentración de Dolomita en la disminución de cobre de efluente minero artificial, Trujillo, 2019.

1.3.2. Objetivos específicos

Determinar el tiempo de residencia óptimo en la disminución de cobre con Dolomita en efluente minero artificial.

Evaluar la influencia de la concentración de Dolomita sobre el porcentaje de disminución de cobre en efluente minero artificial.

Determinar la interacción del tiempo de residencia y concentración de Dolomita sobre el porcentaje de disminución de cobre en efluente minero artificial.

Realizar el análisis económico de viabilidad del proyecto de investigación.

1.4. Hipótesis

1.4.1. Hipótesis general

A medida que aumenta el tiempo de residencia y aumenta la concentración de Dolomita, se incrementará el porcentaje de disminución de cobre de un efluente minero artificial.

1.4.2. Hipótesis específicas

El tiempo de residencia influye significativamente en el incremento del porcentaje de disminución de cobre en efluente minero artificial.

La concentración de Dolomita influye significativamente en el incremento del porcentaje de disminución de cobre en efluente minero artificial.

La interacción del tiempo de residencia y la concentración de Dolomita influye significativamente en el incremento del porcentaje de disminución de cobre en efluente minero artificial.

La aplicación del proyecto será viable económicamente.

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

2.1. Población y muestra

2.1.1. Unidad de estudio

Solución de efluente minero artificial con contenido de cobre

2.1.2. Población

La muestra estuvo constituida por 20 litros de solución de efluente minero artificial con contenido de cobre.

2.1.3. Muestra

Estuvo constituida por 27 muestras de 100 ml cada una de solución de efluente minero artificial con contenido de cobre. el modo de obtención de datos se realizó mediante manipulación de las dos variables independientes, obteniendo una combinación de los factores para formar los diferentes resultados, tal como se muestra a continuación.

Factor A: $a_1 a_2 a_3$

Factor B: $b_1 b_2 b_3$

Donde:

A: Tiempo de residencia (20,30,40 minutos).

B: Concentración de dolomita (1500,2000,2500. mg/l).

a, b = Representa los niveles de estudio.

Por lo tanto, al combinar ambos factores (A y B), se tiene: $3 \times 3 = 9$ tratamientos que fue evaluados. Estos tratamientos tuvieron 3 repeticiones, entonces el tamaño de muestra (N) que se analizó, se logró mediante la siguiente fórmula:

$$N = (A * B) * R$$

Donde:

A: Tiempo de residencia (minutos).

B: Concentración de dolomita (mg/l).

R = Repeticiones de los niveles de estudio.

Por lo tanto, aplicando la formula se tiene:

$$N = (3 \times 3) \times 3 = 27 \text{ muestras}$$

Tabla 6.

Ley de cobre del material en estudio.

Propiedad	Concentración inicial (ppm)
Ley de cobre	560.01

Fuente: Laboratorio de análisis químicos de la Universidad Nacional de Trujillo

2.2. Materiales, instrumentos y métodos

2.2.1. Materiales

- Fiolas de 100 ml, Clase A
- Vasos de precipitado de 100, 400, 2000 mL
- Matraces Erlenmeyer de 100, 250 mL
- Pipetas volumétricas (5mL, 10mL, 15mL y 25 mL) Clase A
- Baguetas de vidrio
- Embudos de vidrio de vástago largo
- Espátula de acero inoxidable
- Picetas

- Papel filtro Whatman N 40
- Soporte de madera para embudos
- Mallas Serie Tyler (malla 200 = 75 μ m)
- Muestra: solución con cobre proveniente de efluente minero artificial

2.2.2. Instrumentos

Espectrofotómetro de Absorción Atómica Shimadzu 8800

Equipo que se basa en la Ley de Beer para cuantificar la concentración de la muestra, la cual nos dice que la concentración es proporcional a la absorbancia ($C=kA$). En Absorción Atómica la función de la llama es atomizar la muestra que luego es absorbida por una lámpara de cátodo hueco, específico para cada elemento.

Uso: Determinación de metales pesados a nivel de pequeñas concentraciones (ppm, Cu) en fluidos, aire, y alimentos.

Aplicación: Determinación de metales pesados en residuos y/o relaves mineros, alimentos, aguas contaminadas, aire contaminado, etc.

pH metro Hanna modelo HI 8424

Equipo cuyo principio es la medición de milivoltajes, el cual mediante una conversión se determina la diferencia de potencial Ion hidronio.

Uso: Determinación de pH de una muestra para análisis utilizando un electrodo adecuado.

Aplicación: Determinación de PH en soluciones acuosas, alimentos, relaves mineros, bebidas, etc.

Agitador magnético CAT Type MG.1 540W

Equipo cuyo principio es una bobina que crea un campo magnético giratorio que en contacto con un magneto de polaridad opuesta genera el movimiento de rotación.

Uso: Mezcla, Homogenización de Soluciones con temperatura y tiempo de contacto.

Aplicación: Disoluciones de azúcar, sales, preparación de soluciones y estándares.

Equipo de filtración

Consta de un embudo de vidrio con un soporte para filtro,

Uso: Separar un sólido (soluto) y un solvente de una solución.

Aplicación: Separación de solutos que no reaccionan con el solvente.

Balanza analítica 2 dígitos marca A&B.

Equipo cuyo principio es una bobina centrada en el que su movimiento genera una carga eléctrica que es procesada, derivada y transformada a una unidad de peso.

Uso: Medir el peso de materiales.

Aplicación: Medir pesos, pesar solutos, calibrar materiales de vidrio volumétrico.

2.2.3. Métodos

1. Tipo de Investigación

Según el propósito, es aplicada ya que se utilizaron los conocimientos en la práctica, para aplicarlos en provecho de la sociedad. Se tuvo como

propósito dar solución a una situación o problema concreto e identificable como es reducir el porcentaje de un contaminante en un efluente.

Según el diseño de investigación, es experimental, debido a que es una situación de control en la cual se manipula de manera intencional las dos variables independientes de trabajo (Tiempo de residencia y concentración de Dolomita) para analizar las consecuencias sobre la variable dependiente (disminución de cobre).

2. Operacionalización de variables

Variables independientes

A: Tiempo de residencia (minutos): 20, 30, 40

B: Concentración de dolomita (mg/l): 1500, 2000, 2500

Variable dependiente

Disminución de cobre.

Tabla 7.

Definición operacional de las variables

Variable	Definición conceptual	Definición operacional	Dimensión	Indicador
VI Tiempo de residencia	Tiempo que requiere un material par que complete su ciclo de ingreso, permanencia y salida en un medio permeable	Periodo que la solución permanece en estudio.	20	minutos
			30	minutos
			40	minutos
VI Concentración de Dolomita	Proporción o relación que hay entre la cantidad de soluto y la cantidad de disolución o de disolvente	Cantidad de Dolomita disuelta por litro de agua	1500	mg/l
			2000	mg/l
			2500	mg/l
VD Porcentaje de disminución de cobre	concentración cuantitativa del elemento metálico dentro de la solución investigada y/o analizada	Cantidad en porcentaje de cobre presente en la solución a analizar	Disminución	%

Fuente: Elaboración propia.

2.3.Procedimiento

Para la caracterización del material adsorbente se realizó una preparación previa de la misma, esto con el fin de retirar impurezas u otros compuestos que pudieran afectar el proceso de adsorción, para esto fue necesario someter a procesos de reducción de tamaño y secado tal como se describen a continuación.

2.3.1. Preparación del adsorbente de Dolomita

El material adsorbente, fue obtenido en cantidad suficiente, para luego ser sometido a través de las etapas que se describen a continuación, las cuales permitieron la adecuación y el tratamiento del sólido, que posteriormente fue caracterizado.

Tamizado. Se realizó un tamizado de la Dolomita a malla 200 para su posterior tratamiento.

2.3.2. Ensayos de adsorción

El procedimiento para llevar a cabo los experimentos de adsorción se realizó mediante procesos en discontinuo a temperatura ambiente(25°C). El sólido adsorbente se pesó e introdujo en un Beaker o vaso de precipitado, que previamente contenía la disolución de cobre y una concentración de 1500, 2000 y 2500 ppm de Dolomita. La mezcla se puso en contacto mediante agitación magnética, durante un tiempo de 20, 30 y 40 minutos respectivamente.

Luego del tiempo de adsorción, se determinó la concentración del metal presente en la fase líquida mediante absorción atómica, a través de un balance de masa, se puede deducir la concentración de cobre retenida por la dolomita;

utilizando para ello la expresión matemática indicada mediante la siguiente ecuación:

Ecuación 6. Porcentaje de disminución de cobre

$$\eta = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100$$

Donde:

η = porcentaje de disminución de cobre (%).

C_i = concentración inicial de la solución.

C_f = concentración final de la solución.

2.3.3. Parámetros

Tiempo de residencia

El tiempo de residencia corresponde al estado en el cual, el material adsorbente consigue retener la máxima cantidad de soluto; a unas determinadas condiciones de operación. Para determinar el tiempo de residencia para cada uno de las concentraciones de Dolomita, se colocaron recipientes con volúmenes de 100 mL de disolución acuosa, a concentración inicial de 560.01 ppm de Cu y concentración de adsorbentes variables (1500, 2000 y 2500 ppm de Dolomita). Los experimentos permanecieron en contacto durante 20, 30 y 40 minutos. Una vez tomada la muestra, se determinó la concentración del cobre presente en la fase acuosa mediante la ecuación anterior se calculó la concentración del metal en la solución.

Relación masa/volumen

Con el propósito de establecer la relación adecuada de masa de sólido adsorbente y volumen de disolución acuosa metálica, se realizaron una serie de experimentos con Dolomita de tamaño de partícula, en concordancia con la bibliografía consultada. En un recipiente de vidrio de 100 ml se colocaron el sólido adsorbente y la disolución de cobre, de 560.01 ppm de concentración inicial; la mezcla fue sometida a agitación magnética, donde se estudiaron la relación masa de Dolomita /volumen de disolución metálica a diferentes concentraciones (1500, 2000 y 2500 mg/L).

Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente (25°C). Transcurrido el tiempo de contacto (20, 30, 40 minutos), se separaron las fases mediante filtración, se determinó en el líquido la concentración del metal remanente [en ppm].

Tamaño de partícula

De acuerdo a la bibliografía consultada se recomienda un tamaño de partícula, de malla 200 (75 micras), para la remoción eficiente de cobre de aguas residuales. Los experimentos se realizaron colocando en contacto durante 20, 30 y 40 minutos, cierta cantidad de cada fracción de Dolomita con 100 ml de disolución de cobre de concentración 560.01.ppm Una vez concluido el experimento, se tomaron las muestras correspondientes, las cuales fueron analizadas de igual forma por espectrofotometría.

Terminado las pruebas y obtenido los datos de concentración de cobre, se procedió a realizar los balances metalúrgicos, donde se obtiene el ratio de concentración y la interpretación de los resultados.

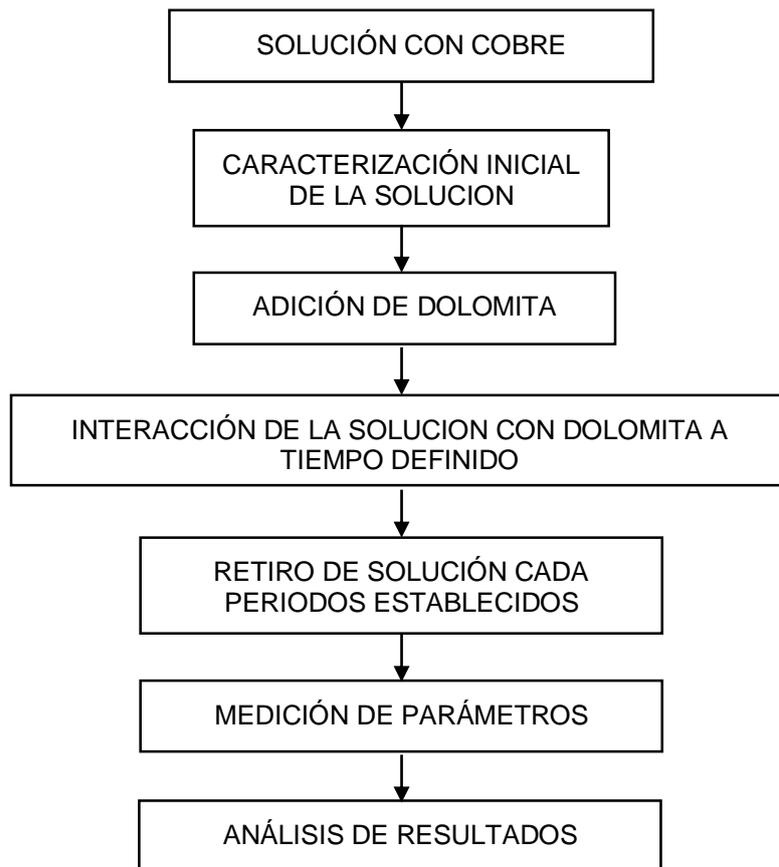


Figura 4. Procedimiento experimental de la disminución de cobre

CAPÍTULO III. RESULTADOS

3.1. Resultados

Los resultados de las diferentes pruebas experimentales para hallar el porcentaje de disminución de cobre, variando el tiempo de residencia y la concentración de Dolomita, se muestra a continuación.

Tabla 8.

Concentración de cobre después de realizar los ensayos con un ($C_i = 560.01 \text{ ppm}$)

Diseño		B: [Dolomita], (mg/l)		
		1500	2000	2500
A: Tiempo de residencia (minutos)	20	110.15	59.36	89.32
	30	91.84	17.92	26.88
	40	105.39	43.12	71.12

Fuente: Elaboración Propia

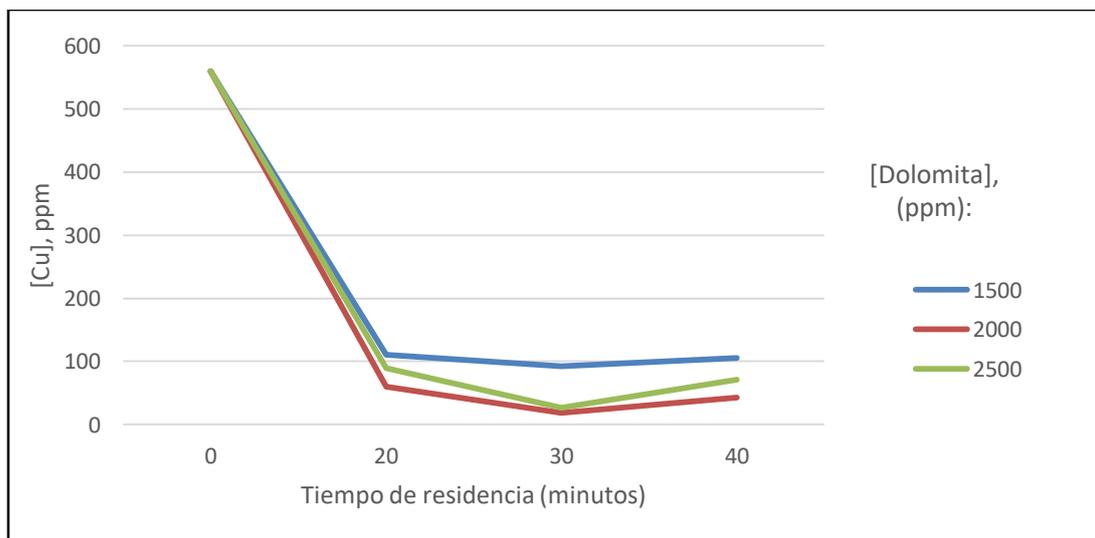


Figura 5. Resultados de la Concentración de cobre después de realizar los ensayos de un ($C_i = 560.01 \text{ ppm}$) con la influencia del tiempo de residencia y concentración de Dolomita

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 9.

Porcentaje de disminución de cobre con un ($C_i = 560.01$ ppm)

Diseño		B: [Dolomita], (mg/l)		
		1500	2000	2500
A: Tiempo de residencia (minutos)	20	80.33%	89.40%	84.05%
	30	83.60%	96.80%	95.20%
	40	81.18%	92.30%	87.30%

Fuente: Elaboración Propia

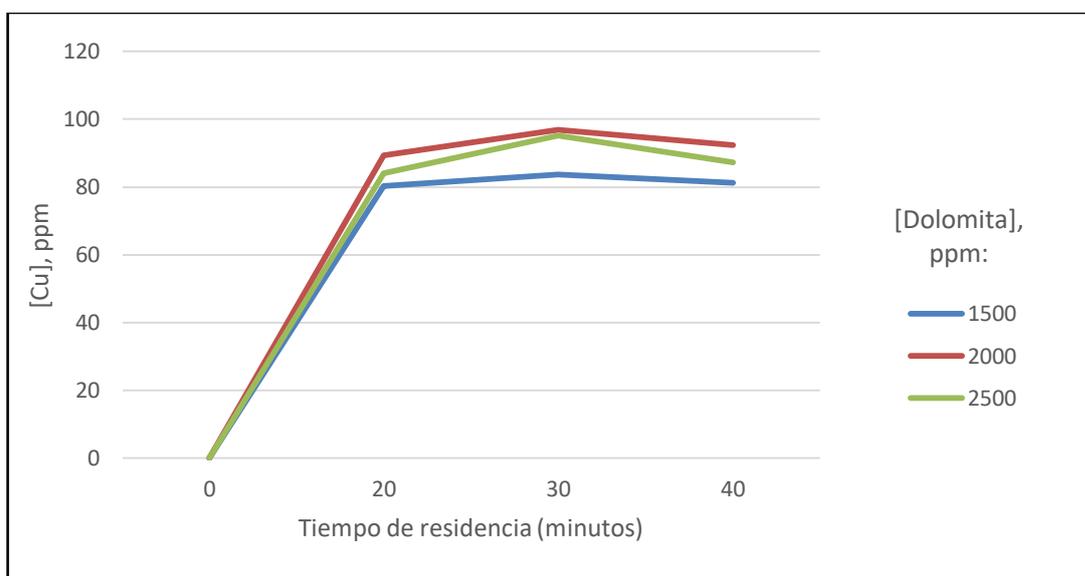


Figura 6. Resultados del porcentaje de disminución de cobre después de realizar los ensayos

Fuente: Elaboración propia.

En el resultado se puede apreciar que a 30 minutos y 2000 ppm de concentración de Dolomita se obtuvo la mayor disminución de cobre, obteniéndose un 96.80%.

Tabla 10.

Cuadro resumen del análisis de varianza para la disminución de cobre de efluente minero artificial

Fuente de Variación	Grados de Libertad	Suma de Cuadrados	Media de Cuadrados	F_0	$F_{\alpha, v1, v2}$
Tratamiento A (Tiempo de residencia)	2	7785.34368	3892.671842	1292.976623	3.55
Tratamiento B (concentración de Dolomita)	2	17952.8634	8976.431704	2981.580987	3.55
Interacción AB	4	1559.85611	389.9640282	129.5291237	2.93
Error	18.0	54.191307	3.010628168		
Total	26.0	27352.2545			

Fuente: Elaboración Propia.

En el resultado se puede apreciar que, para cada una de las variables independientes, así como para la interacción de las mismas, el $F_0 > F_{\alpha, v1, v2}$, esto quiere decir que existe razón suficiente para decir que afectan al porcentaje de disminución de cobre.

Análisis de rentabilidad económica

Para la realización del análisis técnico económico se tuvo en cuenta los siguientes criterios, en función a los parámetros óptimos encontrados en la presente investigación:

Tiempo óptimo: 30 minutos

$$[\text{Dolomita}]: 2000 \text{ ppm} = 2000 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

$$\text{Precio del cobre: } 5.92 \frac{\$}{\text{kg}}$$

$$\text{Precio de la dolomita: } \frac{20 \text{ S/.}}{25 \text{ kg de dolomita}} = \frac{6.06 \$}{25 \text{ kg de dolomita}} = 0.24 \frac{\$}{\text{kg de dolomita}}$$

Asumiendo que se desea trabajar con una solución que contiene 10 m^3 ($10\,000 \text{ L}$) de solución que se desea desechar de proceso a un efluente con contenidos mínimos de cobre, pero antes se debería de realizar un tratamiento, entonces se debería realizar el siguiente cálculo económico de gastos y posibles ganancias:

$$m_{\text{dolomita}} = 10\,000 \text{ L} \times 2000 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} = 20 \text{ kg de dolomita a usar}$$

$$\Rightarrow \text{Gasto en dolomita} = 20 \text{ kg de dolomita} * 0.24 \frac{\$}{\text{kg de dolomita}} = \$ 4.80$$

$$[\text{Cu}]_{\text{adsorbido}} = [\text{Cu}]_{\text{inicial}} - [\text{Cu}]_{\text{solución}} = 560.01 \text{ ppm} - 17.92 \text{ ppm} = 542.09 \text{ ppm} = 542.09$$

$$\frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

$$m_{\text{Cu adsorbido}} = 10\,000 \text{ L} \times 542.09 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} = 5.4209 \text{ kg de cobre}$$

recuperado

$$\Rightarrow \text{Ingreso por Cu} = 5.4209 \text{ kg} \times 5.92 \frac{\$}{\text{kg}} = \$ 32.09$$

CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

4.1. Discusión

Se determinó el tiempo óptimo para la disminución de cobre de efluentes minero artificial el cual fue de 96.80 % a 30 minutos de tratamiento. Así mismo se corroboró a un nivel de significancia de 95%, lo anteriormente expuesto mediante el análisis de varianza donde el tiempo de residencia afecta significativamente al porcentaje de disminución de cobre mediante el $F_0 = 1292.98 > F_{0.05, 2, 18} = 3.55$. Ello es corroborado por Flores (2009), en su investigación denominada Tratamiento de Remediación de Efluentes Metalúrgicos con énfasis en el abatimiento de Cobre con Dolomita. En su estudio afirma que el peso óptimo de la Dolomita Comercial de Agregados Calcáreos es de 2 g. en estado sin calcinar donde se determinó que para un volumen de efluente metalúrgico de flotación de 100ml, la concentración inicial de 0,269 g/L (269 ppm) se redujo hasta el valor de 0,007 g/L (7 ppm), con un porcentaje de reducción de 97.39%, en un tiempo óptimo de 20 minutos. Así mismo, Howard, Aparicio, & Prada, (2018) manifiestan que al tratar el efluente metalúrgico con la Dolomita calcinada y sin calcinar se concluye que el porcentaje de reducción de cobre (95.89%) es mayor cuando el efluente se trata con Dolomita sin calcinar, esto se explica debido a que las propiedades de la Dolomita cambian al calcinarse a una temperatura de 700°C a 1000°C transformándose en óxidos de magnesio y de calcio por eliminación del dióxido de carbono.

Con respecto a la concentración de Dolomita sobre el porcentaje de disminución de cobre mediante adsorción en efluente minero artificial se pudo encontrar que el parámetro óptimo fue a 2000 ppm de concentración de Dolomita. Esto fue corroborado

mediante el análisis de varianza a un nivel de significancia de 95% encontrándose valores de $F_0 = 2981.58 > F_{0.05, 2, 18} = 3.55$. Ello es corroborado por Flores (2009), en su investigación denominada Tratamiento de Remediación de Efluentes Metalúrgicos con énfasis en el abatimiento de Cobre con Dolomita. En su estudio afirma que la dilución S/L es de 2/100 y se aplicó una velocidad de agitación de la mezcla (dolomita y efluente metalúrgico) de 700 RPM. Por otra parte, se afirma que el peso óptimo de la dolomita Natural de Tingo María es de 2 g. en estado calcinado a 1000°C donde se determinó que para un volumen de efluente metalúrgico de flotación de 100ml, la concentración inicial de 0,561 g/L (561 ppm) se redujo hasta el valor de 0,031 g/L (31 ppm), con un porcentaje de reducción de 94,5%, en un tiempo óptimo de 10 minutos, cabe resaltar que la dilución S/L es de 2/100 y una velocidad de agitación de la mezcla (dolomita y efluente metalúrgico) de 525 RPM. En el Caso de Efluente Metalúrgico de Solución de Sulfato de Cobre con Concentración Inicial de cobre de 1.28 g/L, y una Concentración diluida de solución de sulfato de 1 g/L de cobre, se afirma que el peso óptimo de la Dolomita Comercial de Agregados Calcáreos es de 2 g. en estado calcinado a la temperatura de 700°C, donde se determinó que para un volumen de efluente metalúrgico de solución de sulfato de cobre de 100ml, la concentración inicial es de 1,185 g/L (1185 ppm) se redujo hasta el valor de 0,061 g/L (61 ppm), con un porcentaje de reducción de 94.85%, en un tiempo óptimo de 30 minutos. Cabe resaltar que la dilución S/L es de 2/100 y una velocidad de agitación de la mezcla (dolomita y efluente metalúrgico) y se aplicó una velocidad de agitación de la mezcla (dolomita y efluente metalúrgico) de 700 RPM.

Con respecto al análisis económico se puede verificar un ingreso de \$27.29 (\$ 32.09-\$ 4.80) en donde el concentrado se podría ir almacenando hasta tener un lote prudencial y poder comercializarlo y ser rentable el proyecto.

4.2. Conclusiones

Se logró disminuir la concentración de cobre inicial desde 560.01 ppm presentes en la solución hasta 17.92 ppm finales, este resultado fue el óptimo que se pudo conseguir, por lo tanto, se concluye que la experimentación tuvo resultados favorables.

Se determinó el tiempo óptimo para la disminución de cobre de efluentes minero artificial el cual fue de 96.80 % a 30 minutos de tratamiento. Así mismo se corroboró a un nivel de significancia de 95%, lo anteriormente expuesto mediante el análisis de varianza donde el tiempo de residencia afecta significativamente al porcentaje de disminución de cobre mediante el $F_0 = 1292.98 > F_{0.05, 2, 18} = 3.55$

Con respecto a la concentración de Dolomita sobre el porcentaje de disminución de cobre mediante adsorción en efluente minero artificial se pudo encontrar que el parámetro óptimo fue a 2000 ppm de concentración de Dolomita. Esto fue corroborado mediante el análisis de varianza a un nivel de significancia de 95% encontrándose valores de $F_0 = 2981.58 > F_{0.05, 2, 18} = 3.55$

Se determina la interacción del tiempo de residencia y concentración de Dolomita sobre el porcentaje de disminución de cobre mediante adsorción en efluente minero artificial encontrándose influencia significativa de la interacción de ambas variables independientes (tiempo de residencia y concentración de Dolomita) sobre la variable dependiente (porcentaje de disminución de cobre). Esto es corroborado por el análisis de varianza (ANOVA) a un nivel de significancia de 95%, en donde se encontró valores de $F_0 = 129.53 > F_{0.05, 4, 18} = 2.92$

Se concluye afirmando que el proyecto es económicamente rentable, pero a futuro, conservando los concentrados obtenidos después del proceso y en lotes grandes y al

mismo tiempo cotejando los resultados de descontaminación obtenidos tienen un valor incalculable en mejora del impacto ambiental.

REFERENCIAS

- Agouborde, L. (2015). *Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales*. Temuco: Facultad de Ingeniería, Ciencias y Administración. Universidad de la Frontera - Chile.
- Binti, Y. (2014). *Biosorption of selected heavy metals by free and immobilized pycnoporus sanguineus: batch column studies*. New York: Staff of Chemical Engineering School. USM.
- Biswas, A., & Davenport, W. (2015). *El cobre - Metalurgia Extractiva*. México: Mc Graw Hill.
- Chopin, T., & Walen, E. (2013). *A new and rapid method for carrageenan identification by FT IR diffuse reflectance spectroscopy directly on dried, ground algal material*. Boston: Carbohydrate Research.
- Cornelis, K. C. (1997). *Manual de mineralogía, volumen II*.
- Cossio, L. (2016). *Contaminación por plomo y cadmio del Río Apurímac - VRAE*. Apurimac: Universidad Nacional San Cristobal de Huamanga.
- Craigie, J. (2013). *Cell walss*. New York: Cambbridge Univ. Press.
- Cuizano, N. (2013). *Relevancia del pH en la Adsorción de iones metálicos mediante algas pardas*. Lima: Revista de la Sociedad Química del Perú.
- Espinheira, R., & Rocha, R. (2014). *Biosorción de Plomo de aguas residuales industriales simuladas por briofictas acuaticas*. Braganca: Superior School of Technology and Managment Polytechnic Institute of Braganca.
- Flores, S. (2009). *tratamiento de remediación de efluentes metalúrgicos con énfasis en el abatimiento de cobre con dolomita*. Lima: Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- Gabaldón, C., Marzal, P., & Alvarez, F. (2013). *Modelling Cd(II) removal from aqueous solutions by adsorption on a highly mineralized peat. Batch and fixed-bed column experiments*. Boston: Chem. Technol. Biotechnol.
- Hidalgo, A. (2013). *Biosorción de plomo y Cadmio mediante el aprovechamiento de residuos de madera (aserrín de pino) y extractos de algas marinas (alginato de calcio)*. San Nicolas de Hidalgo: Facultad de Biología, Universidad Michoanaca de San Nicolas de Hidalgo.

- Howard, A., Aparicio, J., & Prada, M. (2018). *Tratamiento integral de remediación de efluentes de aguas provenientes de la presa de relaves de Cerro Verde a través del proceso de precipitación de iones metálicos con dolomita como agente remediante*. Arequipa: Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa.
- Izquierdo, M. (2014). *Eliminación de metales pesados en aguas mediante bioadsorción, evaluación de materiales y modelación del proceso*.
- Kipling, J. (2012). *Adsorption from solutions of nonelectrolytes*. London: Academic Press.
- Kurniawan, T., Chan, G., Lo, W., & Babel, S. (2014). *Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals*. Boston: Chem. Eng. J.
- Lorenas, C., & Andrango, D. (2014). *Estudio isotérmico de biosorción de plomo en aguas utilizando residuos vegetales*. Centro d investigación para la valoración de la biodiversidad. Quito: Universidad Politecnica Salesiana Quito, Ecuador.
- Lovera, D. (2005). *Evaluación Integral de Operaciones y Procesos Metalúrgicos con Tecnología Limpia para la Pequeña Minería*. México: Mc. Graw Hill.
- McCandless, E., Craigie, J., & West, J. (2015). *Carrageenan patterns in the Gigartinaceae*. Boston: Biochem Syst Ecol.
- Ministerio de energía y minas. (2017). www.minemgob.pe/minem/archivos/file/Mineria2017NOMETALICA.
- O'Driscoll, M. (2008). *Dolomite, More Than Crushed Stone*. México: Limusa.
- Pacheco, M., Pimentel, J., & Roque, W. (2014). *Cinetica de la Bioadsorción de iones Cadmio (II) y Plomo (II) de soluciones acuosas por biomasa residual de café (Coffea arabica L.)*. Puno: Universidad Nacional del Altiplano.
- Rimarachin, P. (2015). *Tratamiento de aguas de efluentes minero – metalúrgicos utilizando métodos pasivos y activos en sistemas experimentales*. Trujillo: Universidad Nacional de Trujillo.
- Romero, A. (2016). *Estudio de los metales pesados en el relave minero abandonado de Ticapampa*. Lima: Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- Schiewer, S., & Balaria, A. (2012). *Biosorption of Pb by original and protonated citrus peels: Equilibrium, kinetics and mechanism*. New York: Chem. Eng. Sci.

- Seader, J., & Henley, E. (2015). *Separation process principles. 2ª Edición*. New Jersey: Editado por Welter, J., McFadden, P., Kulesa, T., John Wiley & Sons, Inc.
- Siccha, A. (2013). *Eficacia de la biosorción de plomo mediante cochayuyo pre-tratado*. Callao: Facultad de Ciencias de la Salud, Escuela Profesional de Enfermería. Universidad Nacional del Callao.
- Tapia, H., Muñoz, J., Torres, D., & Yarango, R. (2014). *Biosorción de Pb(II) por cascara de naranja, Citrus Cinesis, Modificada*. Lima: Departamento de fisicoquímica. Facultad de Química e Ingeniería Química, UNMSM.
- Tunali, S. Ç. (2016). *Removal of lead and copper ions from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil*. Chem. Eng. J.
- Van-Ness, H., & Abbott, M. (2017). *Thermodynamics, en Perry's Chemical Engineers Handbook*. New York: McGraw-Hill.
- Villanueva, S., & Botello, A. (2014). *Metales pesados en la zona costera del Golfo de México y Caribe Mexicano*. Monterrey: Revista Internacional de Contaminación Ambiental.
- Volesky, b. (2015). *Sroption and Biosorption*. Quebec: BV Sorbex, St. Lambert.

APÉNDICE

Apéndice I: Resultados de las pruebas de disminución de cobre

Tabla 11.

Resultados de la concentración de cobre después de realizar los ensayos ($C_i = 560.01$ ppm)

		Concentración de Dolomita (ppm)					
		1500		2000		2500	
Tiempo de residencia (minutos)	20	112		57.85		88.1	
		108.25	110.15	61.1	59.36	90.05	89.32
	30	110.21		59.13		89.81	
		88.51		17.85		26.78	
	40	94.56	91.84	18.1	17.92	27.15	26.88
		92.45		17.81		26.71	
		103.25		41.1		70.15	
		106.78	105.39	45.65	43.12	72.4	71.12
		106.15		42.61		70.81	

Fuente: Elaboración propia.

Se aplicó la siguiente fórmula, a los datos de las concentraciones encontradas en las muestras de la solución de estudio, después del proceso con Dolomita, a fin de obtener valores de los porcentajes de eficiencia de disminución.

$$\eta = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100$$

Donde:

η = porcentaje de disminución de cobre (%).

C_i = concentración inicial de la solución (ppm ó mg/l).

C_f = concentración final de la solución (ppm ó mg/l).

Ejemplo de cálculo:

C_i = 560.01 ppm

C_f = 112.00 ppm

$$\eta = \frac{560.01 - 112}{560.01} \times 100$$

$$\eta = 80.00 \%$$

De la misma manera se procedió al cálculo de todos los porcentajes de disminución del cobre a partir de los datos promedio de las concentraciones finales tal como se muestra a continuación.

Tabla 12.

Resumen del Porcentaje (%) de disminución de cobre de efluente minero por la influencia del tiempo de residencia y concentración de Dolomita

		Concentración de Dolomita (ppm)					
		1500		2000		2500	
Tiempo de residencia (minutos)	20	80		89.67		84.27	
		80.67	80.33	89.09	89.4	83.92	84.05
		80.32		89.44		83.96	
	30	84.19		96.81		95.22	
		83.11	83.6	96.77	96.8	95.15	95.2
		83.49		96.82		95.23	
	40	81.56		92.66		87.47	
		80.93	81.18	91.85	92.3	87.07	87.3
		81.04		92.39		87.35	

Fuente: Elaboración propia.

Procesamiento estadístico de datos

1. Cálculos para el análisis de varianza (ANOVA)

Permite determinar si las medias de cada nivel o tratamiento son estadísticamente diferentes. Para su determinación se procedió como se indica a continuación.

1.1. Datos previos

1.1.1. Planteamiento de hipótesis

Hipótesis Nula ($T H_0$): A medida que aumenta el tiempo de residencia, no afecta el incremento de la disminución de cobre de efluente minero artificial.

Hipótesis Alterna ($T H_1$): A medida que aumenta el tiempo de residencia, afecta el incremento de la disminución de cobre de efluente minero artificial.

Hipótesis Nula ($T H_0$): A medida que aumenta la concentración de Dolomita, no afecta el incremento de la disminución de cobre de efluente minero artificial.

Hipótesis Alterna (βH_1): A medida que aumenta la concentración de Dolomita, afecta el incremento de la disminución de cobre de efluente minero artificial.

Hipótesis Nula ($T\beta H_0$): A medida que aumenta el tiempo de residencia y aumenta la concentración de Dolomita, no afecta el incremento de la disminución de cobre de efluente minero artificial.

Hipótesis Alterna ($T\beta H_1$): A medida que aumenta el tiempo de residencia y aumenta la concentración de Dolomita, afecta el incremento de la disminución de cobre de efluente minero artificial.

Hipótesis Nula ($T\beta H_0$): La aplicación del proyecto no será viable económicamente.

Hipótesis Alterna ($T\beta$ H1): La aplicación del proyecto si será viable económicamente.

1.1.2. Nivel de significancia

En ingeniería se trabaja con un 95 % de confianza ($\alpha=0.05$)

1.1.3. Criterio de rechazo

Se rechaza la hipótesis nula (H_0) si $F_0 > F_{\alpha, v_1, v_2}$, donde el F_0 se obtiene experimentalmente y el F_{α, v_1, v_2} se obtiene de tablas (ver anexo 3).

Tabla 13.

Cuadro resumen del análisis de varianza para la disminución de cobre de efluente minero artificial

Fuente de Variación	Grados de Libertad	Suma de Cuadrados	Media de Cuadrados	F_0	F_{α, v_1, v_2}
Tratamiento A (Tiempo de residencia)	2	7785.34368	3892.671842	1292.976623	3.55
Tratamiento B (concentración de Dolomita)	2	17952.8634	8976.431704	2981.580987	3.55
Interacción AB	4	1559.85611	389.9640282	129.5291237	2.93
Error	18.0	54.191307	3.010628168		
Total	26.0	7352.2545			

Fuente: Elaboración Propia

Para un nivel de significancia del 95 %, se observa que experimentalmente para los datos de disminución de cobre por la influencia del tiempo de residencia y el $F_0 = 1292.98$ es mayor

a $F_{0.05, 2, 18} = 3.55$, obtenido de manera tabular, afirmando de este modo la hipótesis Alterna. Esto indica, por lo tanto, que la influencia del tiempo de residencia si afecta significativamente en la disminución de cobre.

Para un nivel de significancia del 95 %, se observa que experimentalmente para los datos de disminución de cobre con la influencia de la concentración de Dolomita y el $F_0 = 2981.58$ es mayor a $F_{0.05, 2, 18} = 3.55$, obtenido de manera tabular, afirmando de este modo la hipótesis Alterna. Esto indica, por lo tanto, que la influencia de la concentración de Dolomita si afecta significativamente en la disminución de cobre.

Para un nivel de significancia del 95 %, se observa que experimentalmente para los datos de disminución de cobre por la influencia del tiempo de residencia y la concentración de Dolomita y el $F_0 = 129.53$ es mayor a $F_{0.05, 4, 18} = 2.93$, afirmando de este modo la hipótesis Alterna. Esto indica, por lo tanto, que el tiempo de residencia y la concentración de Dolomita de partícula si afectan significativamente en la disminución de cobre.

ANEXO

ANEXO N° 1. Procedimientos en el laboratorio

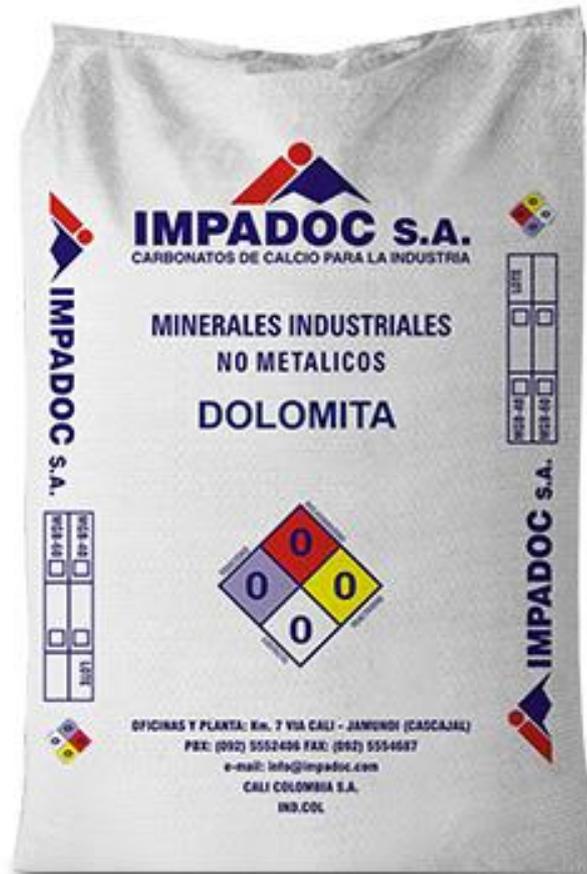


Figura 7. Dolomita



Figura 8. Diseño experimental.



Figura 9. Tamizado de la dolomita



Figura 10. Pesaje de la dolomita



Figura 11. Muestras de efluente minero artificial listas para agregarles la Dolomita



Figura 12. Agitación magnética de las muestras de efluente minero artificial con Dolomita

ANEXO N° 2. Normas técnicas peruanas.

Codigo	Titulo	Fecha Publicacion	Resumen
NTP-ISO 14046:2017	Gestión ambiental. Huella de agua. Principios, requisitos y directrices. 1a Edición	29/12/2017	Esta Norma Técnica Peruana especifica los principios, los requisitos y las directrices relacionados con la evaluación de la huella de agua de productos, procesos y organizaciones basada en el análisis del ciclo de vida (ACV). Esta Norma Técnica Peruana proporciona los principios, los requisitos y las directrices para realizar e informar de una evaluación de huella de agua única o individual, o como parte de una evaluación ambiental más integral. Sólo las emisiones al aire y los vertidos al suelo con impactos en la calidad del agua se incluyen en la evaluación y no se incluyen todas las
GP 020 2008	GESTIÓN AMBIENTAL. Gestión de residuos. Guía general para el manejo de residuos químicos. Tratamiento	12/03/2008	Presenta lineamientos generales para el tratamiento, de los residuos químicos generados en las diferentes etapas de los procesos industriales y en los laboratorios que prestan servicios de análisis y afines, con la finalidad de proteger el ambiente y la salud de las personas. La presente Guía Peruana se aplica a los residuos químicos. Esta Guía no incluye: -Manejo de
GP 019 2006	GESTION AMBIENTAL. Gestión de residuos. Guía para el manejo de residuos químicos. Generación, caracterización y segregación, clasificación y almacenamiento. 1a ed.	12/03/2008	Esta Guía establece las medidas que deben ser adoptadas para el manejo ambientalmente adecuado de los residuos químicos generados en las diferentes etapas de los procesos industriales y de laboratorios, con el fin de minimizar su generación, prevenir la contaminación, reducir sus impactos negativos en la salud y el ambiente
GP 018 2003	GESTION AMBIENTAL Y LAS NORMAS NTP-ISO 14000	12/03/2008	Esta Guía Peruana introduce al lector a los principios y prácticas de la gestión ambiental. Esta GP describe los roles que juegan las normas internacionales y explica como éstos proveen un marco de trabajo para desarrollar los sistemas y herramientas de gestión las

ANEXO N° 3. Tabla de Montgomery 2004, Puntos porcentuales de la distribución $F_{0.05, v_1, v_2}$

$V_2 \backslash V_1$	Grados de libertad del numerador (V_1)																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	inf.
2	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	245.9	248.0	249.1	250.1	251.1	252.2	253.3	254.3
3	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45	19.45	19.46	19.47	19.48	19.49	19.50
4	10.73	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.64	8.62	8.59	8.57	8.55	8.53
5	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66	5.63
6	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.53	4.50	4.46	4.43	4.40	4.36
7	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.84	3.81	3.77	3.74	3.70	3.67
8	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.41	3.38	3.34	3.30	3.27	3.23
9	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.12	3.08	3.04	3.01	2.97	2.93
10	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.90	2.86	2.83	2.79	2.75	2.71
11	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.77	2.74	2.70	2.66	2.62	2.58	2.54
12	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.61	2.57	2.52	2.49	2.45	2.40
13	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.51	2.47	2.43	2.38	2.34	2.30
14	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.42	2.38	2.34	2.30	2.25	2.21
15	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.35	2.31	2.27	2.22	2.18	2.13
16	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.29	2.25	2.20	2.16	2.11	2.07
17	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.24	2.19	2.15	2.11	2.06	2.01
18	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.19	2.15	2.10	2.06	2.01	1.96
19	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.15	2.11	2.06	2.02	1.97	1.92
20	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	1.98	1.93	1.88
21	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	2.08	2.04	1.99	1.95	1.90	1.84
22	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.18	2.10	2.05	2.01	1.96	1.92	1.87	1.81
23	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.15	2.07	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.78
24	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.13	2.05	2.01	1.96	1.91	1.86	1.81	1.76
25	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.11	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.79	1.73
26	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.09	2.01	1.96	1.92	1.87	1.82	1.77	1.71
27	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.07	1.99	1.95	1.90	1.85	1.80	1.75	1.69
28	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.13	2.06	1.97	1.93	1.88	1.84	1.79	1.73	1.67
29	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.12	2.04	1.96	1.91	1.87	1.82	1.77	1.71	1.65
30	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.10	2.03	1.94	1.90	1.85	1.81	1.75	1.70	1.64
40	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93	1.89	1.84	1.79	1.74	1.68	1.62
60	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.92	1.84	1.79	1.74	1.69	1.64	1.58	1.51
120	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.84	1.75	1.70	1.65	1.59	1.53	1.47	1.39
Inf.	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.17	2.09	2.02	1.96	1.91	1.83	1.75	1.66	1.61	1.55	1.55	1.43	1.35	1.25
Inf.	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.85	1.75	1.67	1.57	1.52	1.46	1.39	1.32	1.22	1.00