

Remoción de los contenidos metálicos procedentes de las aguas del depósito de relaves de la Planta Concentradora Mahr Túnel - Yauli, Junín, Perú

Removal of metallic contents from the waters of the tailings deposit of the Mahr Tunel Concentrator Plant - Yauli, Junín, Peru

Ricardo Castillo Ungaro¹, Víctor Pulido Capurro²

Resumen

La investigación realizada en las aguas vertidas por el depósito de relave N°6 de la planta concentradora Mahr Túnel, Yauli – La Oroya, promueve el uso del hipoclorito de calcio como un agente oxidante y en una segunda etapa el uso del cloruro férrico como un agente coagulante, con los cuales se logrará remover los metales pesados contenidos en las aguas de la relavera. Como metales pesados presentes en forma iónica en las aguas tenemos, el cobre, plomo, zinc, hierro, arsénico y cadmio, los cuales por encima de los límites máximos permisibles (LMP) son peligrosos para la vida humana y el ambiente. Las pruebas a nivel laboratorio, permitió determinar la concentración y dosis requeridas para que la remoción sea eficiente y cumpla con el Límite Máximo Permissible-Efluentes Mineros, Metalúrgicos-MINAM. En el proceso de remoción, se usó como regulador de pH la soda caustica a 26.3 ppm para alcanzar un pH de 8.6; así también se obtuvo la dosis de 65.3 ppm de hipoclorito de calcio y una dosis de cloruro férrico de 10 – 40 ppm. El uso de cloruro férrico no ayuda en la remoción sobre todo del hierro el cual se ve incrementado en el efluente final y por lo tanto, se descarta su aplicación. Finalmente, con la aplicación de la soda caustica y del hipoclorito de calcio, los valores presentes en el agua se mantuvieron por debajo del LMP. Estas pruebas pueden ser replicadas en otros efluentes de relaveras, pero teniendo en consideración las características del efluente a tratar.

Palabras clave: Hipoclorito de calcio; partes por millón (ppm); Límite Máximo Permissible; Agente oxidante; Coagulante.

Abstract

The research carried out in the waters discharged from the tailings tank No. 6 of the Mahr Tunel concentrator plant, Yauli – La Oroya, promotes the use of calcium hypochlorite as an oxidizing agent and in a second stage the use of chloride ferric as a coagulant agent, with which it will be possible to remove the heavy metals contained in the tailings dam waters. Heavy metals present in ionic form in water include copper, lead, zinc, iron, arsenic and cadmium. These metals above the maximum permissible limits (MPL) are dangerous to human life and the environment. Laboratory tests have been carried out, with the objective of determining the concentration and dosage required for the removal to be efficient and comply with the DS N° 010-2010- Maximum Permissible Limit-Mining and Metallurgical Effluents-MINAM. In the removal process, caustic soda at 26.3 ppm was used as a pH regulator to reach a pH of 8.6; Thus, the dose of 65.3 ppm of calcium hypochlorite and a dose of ferric chloride of 10 – 40 ppm was also obtained. The use of ferric chloride does not help in the removal, especially of iron, which is increased in the final effluent and therefore, its application is ruled out. Finally, with the application of caustic soda and calcium hypochlorite, the values present in the water remained below the LMP. These tests can be replicated in other tailings effluents but taking into consideration the characteristics of the effluent to be treated.

Keywords: Calcium hypochlorite; parts per million (ppm); Maximum Permissible Limit; Oxidizing agent; Coagulant.

Recibido: 17/03/2024

Aceptado: 27/08/2024

Publicado: 29/08/2024

Sección: Artículo Original

*Autor correspondiente: victor.pulido@upsjb.edu.pe

Introducción

Los hipocloritos son los agentes oxidantes más fuertes entre los oxi-aniones de cloro, capaces de oxidar a casi cualquier sustancia reductora. El hipoclorito de calcio es un compuesto químico de fórmula $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ampliamente empleado y que suele conocerse también como cal clorada. Constituye una alternativa al hipoclorito de sodio ya que, una de las ventajas del hipoclorito de calcio es que contiene una mayor cantidad de cloro (en un porcentaje del 65% a 70%), por lo que resulta ser un producto con un nivel más alto de efectividad. Este compuesto se descompone fácilmente en el agua, en donde libera oxígeno y cloro,

específicamente, se disuelven 21 gramos por cada 100 ml de agua. Cuando se añade al agua, el cloro genera ácido hipocloroso (HOCl) el cual se disocia en ion hipoclorito (OCl^-). El HOCl es una forma de cloro que trabaja como un desinfectante tan fuerte como el hipoclorito.

¹ Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ingeniería Geológica, Minera y Metalúrgica Lima- Perú. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8044-3079>

² Universidad San Juan Bautista, Escuela Profesional de Medicina Humana, Lima Perú. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9238-5387>

Como citar: Castillo Ungaro, R., & Pulido Capurro, V. (2024). Remoción de los contenidos metálicos procedentes de las aguas del depósito de relaves de la Planta Concentradora Mahr Túnel - Yauli, Junín, Perú. *Revista de Investigaciones Altoandinas - Journal of High Andean Research*, 26(3), 138-146. <https://doi.org/10.18271/ria.2024.616>



Para asegurar la formación de hipoclorito, se debe tener en cuenta el pH de la muestra. En pH cercanos al 7.5, tanto el ácido hipocloroso, así como el ion hipoclorito se encuentran presentes en cantidades iguales; por debajo de 7.5 el equilibrio cambia en favor del ácido, mientras que sobre 7.5 el equilibrio favorece al ion hipoclorito que es el agente oxidante que necesitamos para la remoción de los metales pesados. Además, es importante señalar que es un compuesto más estable y fácil de manejar que el hipoclorito de sodio (Fukuzaki, 2006; Jan et al, 2024).

En cuanto al cloruro férrico o cloruro de hierro es un compuesto químico de fórmula $FeCl_3$ que tiene diversos usos en múltiples industrias. Sin embargo, alrededor del 60% de cloruro de hierro que se fabrica es utilizado para el tratamiento de aguas debido a que es un excelente agente coagulante. En cuanto al proceso de remoción de metales pesados vía cloruro férrico, este logra remover una significativa cantidad de estos metales por adsorción superficial y coprecipitación. Es importante tener presente que el comportamiento de remoción de metales debe ser desarrollado para cada tipo de efluente. Al igual que el cloruro férrico existen otros compuestos como el sulfato de aluminio, el sulfato ferroso, el sulfato férrico, e incluso, algunos derivados del cloro como el gas cloro, el hipoclorito de sodio y el hipoclorito de calcio; sin embargo, a diferencia de estos componentes, el cloruro férrico es más económico y eficiente ya que logra la coagulación con solo la mitad de la cantidad que se necesitaría de un compuesto como el sulfato de aluminio, un producto tradicional en estos procedimientos de tratamiento de aguas (Prada Fonseca, 2015; Bastías y Gentina, 2010). Tal es el caso de la eficiente remoción con cloruro férrico de variados iones metálicos de acuerdo con la función del pH del medio, donde se registra que a partir de $pH > 7.5$ la remoción es eficiente para los iones Cu, Pb, Zn y para el Cadmio a partir de $pH > 8.5$ (Caviedes Rubio et al., 2015; Calderón de Alvarado & Tuero, 2021).

Hay que señalar que el metal pesado es un elemento químico de relativa alta densidad y que se caracteriza por ser tóxico o venenoso en concentraciones bajas, como es el caso del mercurio, cobre, cadmio, arsénico, cromo, plomo, zinc, hierro, talio, etc. La presencia de metales pesados en efluentes mineros es peligrosa y dañina para el medio ambiente y amerita su remoción (ANA, 2011; ANA, 2016). Es importante tener presente que la remoción de metales pesados debe ser desarrollada para cada tipo de efluente, puesto que las características no siempre son las mismas (Lucho et al., 2005; Al-Shannag, 2015).

En este escenario la generación de aguas con contenidos de metales pesados provenientes de las relaveras tiene un impacto sobre el componente físico

del río Yauli, de tal manera, que estas aguas se filtran por fracturas, diaclasas y fallas sin que se conozca con exactitud hacia donde se derivan. El vertimiento de las aguas de la relavera, cuyos valores de los principales componentes o sea los metales pesados en estudio y que estuvieran por encima de los LMP, alterarían el hábitat natural del río Yauli, el cual sirve de refugio y fuente de alimento para muchas especies de la fauna silvestre de la región. En la ribera se afectan los pastos naturales y la calidad del agua para el ganado que bebe en los alrededores. Aunado a ello, la degradación de las aguas y riberas del río Yauli, trae consigo que las comunidades aledañas o de influencia directa, entren en conflicto con la empresa minera; esto trae consigo, pérdidas económicas tanto a las comunidades que se ven afectados en relación con la ganadería, así como a la empresa, ya que está expuesta a paralizaciones y demás conflictos en su entorno (Pulido Capurro et al., 2021; Castillo Ungaro et al., 2022).

En ese sentido el objetivo del presente artículo es evaluar la remoción de metales pesados Cu^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} , Fe^{+2} de las aguas provenientes del depósito de relave de la planta concentradora Mahr Túnel, Distrito de Yauli, Provincia de Yauli, Región Junín, a fin de atenuar los impactos físicos, biológicos y sociales

Materiales y Métodos

Ubicación del Área

La Concentradora Mahr Túnel es parte de la Unidad de Producción de San Cristóbal y pertenece a la Empresa Minera Volcán S.A.A. Existen 06 presas de relaves, donde la N°6 es la única que quedó operativa (ver foto), las otras están en calidad de abandono y plan de cierre. El efluente de la relavera 6 es vertido al cuerpo receptor que es el río Yauli, donde existe un punto de monitoreo declarado ante el MINAM y es donde los valores de concentraciones de iones de metales pesados deberán estar por debajo del LMP que exige la autoridad competente mediante el DS 010-2010-MINAM (Ministerio del Ambiente, 2010).

La relavera está ubicada en el Distrito Yauli, Provincia de Yauli, Departamento de Junín. Geográficamente se encuentra en el flanco Este de la Cordillera Occidental de los Andes, a 165 kilómetros de Lima y a 22 kilómetros de la ciudad de La Oroya, en el valle del Río Yauli y a 3,993 metros sobre el nivel del mar. Sus coordenadas geográficas son $76^{\circ} 05'$ Longitud Oeste y $11^{\circ} 43'$ Latitud Sur. Es accesible por la carretera central a partir del ramal de 18 kilómetros desde el poblado Pachachaca y por vía férrea, mediante el ferrocarril central desde Lima hasta La Oroya (transporte de solo materiales). Ver mapa siguiente.



Figura 1. Mapa de Ubicación

Fuente: Compañía Minera Volcán S.A.A. Foto. Cortesía – Compañía Minera Volcán.

Método utilizado para la remoción de los metales pesados presentes

El pH de las aguas de la relavera N°6 están en el rango de 7.0 a 7.8; cabe indicar, que la planta concentradora Mahr Túnel ya está fuera de servicio y su última relavera que estuvo en operación hasta antes de su paralización fue la N°6; esta relavera vierte sus aguas remanentes al río Yauli y de acuerdo a la normativa legal establecida en el Estándar de Calidad Ambiental (ECA-2017) y el D.S. 010-2010-LMP - Vertimiento de Aguas Industriales-MINAM), el objetivo es reducir la concentración o cantidad de los metales pesados tales como: Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} entre otros. El efluente de la relavera actualmente cumple con la normativa legal, pero algunos valores de metales pesados (Zn^{2+} y Fe^{2+}) están cercanos a los LMP y eso es peligroso por una posible contaminación del río Yauli. Las pruebas de laboratorio se llevaron a cabo usando un agente alcalinizante NaOH para mantener el pH en un rango entre 8,5 y 8,8 para luego utilizar un agente oxidante como el hipoclorito de calcio $Ca(ClO)_2$; también se utilizó un coagulante $FeCl_3$ y floculante aniónico para incrementar la velocidad de remoción de los metales pesados precipitados.

Reactivos y Materiales

Las muestras de agua industrial provienen del efluente de la relavera N°6, que fueron recolectadas en forma manual y dispuestas en envases de polietileno, el rango de pH de las muestras fue de 7.39 a 7.80. Se obtuvieron un total de 24 muestras, colectadas durante 60 días a intervalos de 01 hora las 24 horas del día, y usando envases de polietileno de un litro. El muestreo se realizó de acuerdo con el Protocolo Nacional de Monitoreo de la Calidad de los Cuerpos Naturales de Agua Superficial (Autoridad Nacional del Agua-ANA), aprobado por Resolución Jefatural N°182-2011-ANA, (ANA, 2011).

Todas las pruebas de laboratorio fueron realizadas en el Instituto de Minería y Medio Ambiente de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI) y los análisis químicos de cada una de las pruebas fueron reportados por el laboratorio ambiental JRamón del Perú SAC.

Metodología Experimental

Se explican los procesos ejecutados con los siguientes productos químicos: soda cáustica (regulador de pH inicial), Hipoclorito de Calcio (agente oxidante) y Cloruro Férrico (agente coagulante) con el fin de establecer dosis óptimas del uso de los mismos, a fin de remover el contenido metálico del efluente procedente de la Relavera N°6, para con ello garantizar que el efluente conteniendo metales pesados en forma iónica se encuentren por debajo de los Límites Máximos Permisibles, de acuerdo con el D.S. 010-2010-MINAM, para su posterior evacuación a un cuerpo receptor. La obtención de las muestras se llevó a cabo en 06 grupos consistentes en 04 muestras por grupo, haciendo un total de 24 muestras. El muestreo de cada grupo se llevó a cabo en diferentes fechas que van desde enero hasta mayo del 2023. Se midió el pH inicial, turbidez, la concentración inicial del Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , As^{3+} y Cd^{2+} . Se utilizaron los productos químicos: NaOH, $CaClO_2$, $FeCl_3$. Se varió la dosificación y la combinación entre ellos para determinar el mejor resultado a ser aplicado al efluente de la relavera con las características mostradas en la tabla 1. En algunos casos se acondicionó el pH, en otros no, se mantuvo el pH inicial; también, se dosificó el $CaClO_2$ en algunas combinaciones y en otras no se dosificó; del mismo modo, se dosificó el $FeCl_3$ en varias combinaciones. Cabe mencionar que también se utilizó floculante con una misma dosificación para incrementar la velocidad de sedimentación de los óxidos e hidróxidos producidos. A continuación, se muestra (Figura 2) el diagrama de flujo del tratamiento o pruebas a las que fue sometida el efluente de la relavera N°6.

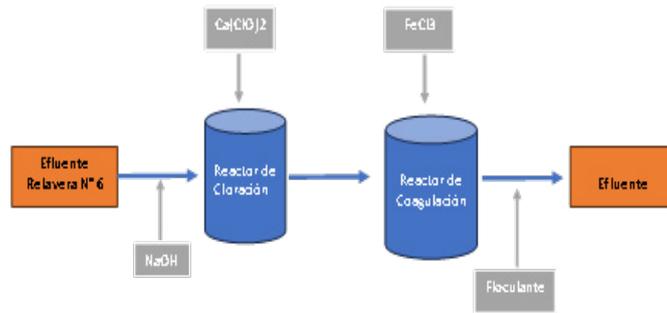


Figura 2. Diagrama de flujo

Item	Fecha	Código	Muestra	NaOH 98% (ppm)	Ca(ClO)2 68% (ppm)	FeCl3 37% (ppm)	Fluoculante (ppm)	pH Inicial	pH con NaOH	pH final	Turb inic (NTU)	Turb fin (NTU)	Cobre	Plomo	Zinc	Hierro	Arsénico	Cadmio	Cromo
Efluente de la relavera N°6																			
Grupo 1	04-ene	MT012023	M1					7,82											
	12-ene	MT022023	M2																
	19-ene	MT032023	M3																
	25-ene	MT042023	M4																
Efluente de la relavera N°6																			
Grupo 2	02-feb	MT052023	M5																
	15-feb	MT062023	M6																
	22-feb	MT072023	M7																
	27-feb	MT082023	M8																
Efluente de la relavera N°6																			
Grupo 3	04-mar	MT092023	M9																
	09-mar	MT102023	M10																
	10-mar	MT112023	M11																
	13-mar	MT122023	M12																
Efluente de la relavera N°6																			
Grupo 4	23-mar	MT132023	M13																
	23-mar	MT142023	M14																
	29-mar	MT152023	M15																
	30-mar	MT162023	M16																
Efluente de la relavera N°6																			
Grupo 5	01-abr	MT172023	M17																
	06-abr	MT182023	M18																
	14-abr	MT192023	M19																
	27-abr	MT202023	M20																
Efluente de la relavera N°6																			
Grupo 6	01-may	MT212023	M21																
	11-may	MT222023	M22																
	18-may	MT232023	M23																
	25-may	MT242023	M24																
Límite Máximo Permisible (LMP) D.S. N° 010-2010-MINAM*								6 a 9					0,5	0,2	1,5	2,0	0,100	0,050	0,100

Tabla 1. Formato principal

Resultados

En la tabla N°2, se registran las características de las muestras del agua en el efluente de la relavera en cada fecha de muestreo, así como, los reactivos o productos químicos y dosificaciones utilizadas y los resultados obtenidos en cada grupo de muestreo. En la última fila, de color rojo, se muestra el LMP para cada elemento de acuerdo con el D.S. 010-2010-MINAM. En

las filas de color azul se muestra las características del efluente de la relavera N°6 en cada fecha de muestreo para los seis grupos considerados. A continuación, se describe los resultados obtenidos durante las pruebas de laboratorio, así como, los resultados obtenidos por cada grupo. También hay que tener en cuenta los límites “En Cualquier Momento” (ECM) y límites “Promedio Anual” (PA), tal como está descrito en el D.S. 010-2010-MINAM-Límites Máximos Permisibles.

Item	Fecha	Código	Muestra	NaOH 98% (ppm)	Ca(ClO)2 68% (ppm)	FeCl3 37% (ppm)	Fluoculante (ppm)	pH inicial	pH con NaOH	pH final	Turb inic (NTU)	Turb fin (NTU)	Cobre	Plomo	Zinc	Hierro	Arsénico	Cadmio	Cromo
Efluente de la relavera N°6 (ppm) (03 enero)																			
Grupo 1	04-ene	MT012023	M1	—	—	10,07	1,2	7,65	7,65	7,29	44,2	2,25	0,027	0,038	1,680	9,385	0,230	<0,0007	<0,0007
	12-ene	MT022023	M2	—	—	20,34	1,2	7,65	7,65	7,20	44,2	1,40	0,017	0,012	1,600	5,495	0,300	0,003	<0,0007
	19-ene	MT032023	M3	—	—	30,20	1,2	7,65	7,65	1,17	44,2	2,00	0,022	<0,005	1,623	4,825	0,28	<0,0007	<0,0007
	25-ene	MT042023	M4	—	—	40,27	1,2	7,65	7,65	7,09	44,2	2,30	0,032	0,016	1,696	5,302	0,313	<0,0007	<0,0007
Efluente de la relavera N°6 (ppm) (01 febrero)																			
Grupo 2	02-feb	MT052023	M5	29,25	—	10,07	1,2	7,39	9,10	8,74	44,2	1,36	0,001	<0,005	0,044	0,303	<0,005	<0,0007	<0,0007
	15-feb	MT062023	M6	29,25	—	20,34	1,2	7,39	9,10	8,62	44,2	1,42	0,002	0,006	0,049	1,030	0,316	<0,0007	<0,0007
	22-feb	MT072023	M7	29,25	—	30,2	1,2	7,39	9,10	8,43	44,2	1,38	0,001	<0,005	0,068	1,212	0,311	<0,0007	<0,0007
	27-feb	MT082023	M8	29,25	—	40,27	1,2	7,39	9,10	8,38	44,2	1,94	0,006	<0,005	0,134	6,495	0,32	0,0008	<0,0007
Efluente de la relavera N°6 (ppm) (03 marzo)																			
Grupo 3	04-mar	MT092023	M9	—	65,50	—	1,2	7,65	7,65	7,36	44,2	0,35	0,033	0,009	1,183	0,426	<0,005	0,0038	<0,0007
	09-mar	MT102023	M10	—	82,23	—	1,2	7,65	7,65	7,41	44,2	1,20	0,026	0,012	1,010	0,338	0,008	0,0034	<0,0007
	10-mar	MT112023	M11	—	91,96	—	1,2	7,65	7,65	7,37	44,2	1,73	0,030	<0,005	1,396	0,295	0,006	0,0038	<0,0007
	13-mar	MT122023	M12	—	106,32	—	1,2	7,65	7,65	7,01	44,2	2,35	0,025	0,015	1,127	0,289	0,316	0,0029	<0,0007
Efluente de la relavera N°6 (ppm) (20 marzo)																			
Grupo 4	23-mar	MT132023	M13	—	65,25	10,07	1,2	7,65	7,65	7,65	44,2	2,30	0,003	0,015	1,263	0,125	0,027	<0,0007	<0,0007
	23-mar	MT142023	M14	—	65,25	20,34	1,2	7,65	7,65	7,59	44,2	2,90	0,003	0,008	1,412	2,038	<0,005	0,0040	<0,0007
	29-mar	MT152023	M15	—	65,25	30,2	1,2	7,65	7,65	7,55	44,2	5,36	0,005	0,016	1,477	2,997	0,006	0,0033	<0,0007
	30-mar	MT162023	M16	—	65,25	40,27	1,2	7,65	7,65	7,34	44,2	6,75	0,004	0,016	1,602	3,965	0,01	0,0019	<0,0007
Efluente de la relavera N°6 (ppm) (31 marzo)																			
Grupo 5	01-abr	MT172023	M17	26,32	65,25	—	1,2	7,60	9,12	8,60	44,2	0,46	0,004	<0,005	0,072	0,112	0,008	0,0008	<0,0007
	06-abr	MT182023	M18	26,32	65,25	—	1,2	7,60	9,12	8,60	44,2	0,46	0,004	<0,006	0,072	0,114	0,008	0,0008	<0,0007
	14-abr	MT192023	M19	26,32	65,25	—	1,2	7,65	8,65	8,60	44,2	0,46	0,004	<0,007	0,078	0,121	0,008	0,0008	<0,0007
	27-abr	MT202023	M20	26,32	65,25	—	1,2	7,65	8,65	8,60	44,2	0,46	0,004	<0,007	0,078	0,126	0,008	0,0008	<0,0007
Efluente de la relavera N°6 (ppm) (03 abril)																			
Grupo 6	01-may	MT212023	M21	26,32	65,25	10,07	1,2	7,65	9,17	8,42	44,2	1,65	0,004	<0,005	0,050	0,878	<0,005	<0,0007	<0,0007
	11-may	MT222023	M22	26,32	65,25	20,34	1,2	7,65	9,17	8,18	44,2	1,15	0,005	<0,005	0,069	1,018	0,008	<0,0007	<0,0007
	18-may	MT232023	M23	26,32	65,25	30,2	1,2	7,65	9,17	8,20	44,2	1,01	0,006	0,008	0,070	1,421	<0,005	<0,0007	<0,0007
	25-may	MT242023	M24	26,32	65,25	40,27	1,2	7,65	9,17	8,09	44,2	0,98	0,003	0,005	0,070	1,438	<0,005	<0,0007	<0,0007
Límite Máximo Permisible (LMP) D.S. N° 010-2010-MINAM*								6 a 9					0,5	0,2	1,5	2,0	0,100	0,050	

Tabla 2. Resultados de las pruebas de laboratorio

En el Grupo 1, se utilizó FeCl3 en diferentes dosificaciones; los resultados no fueron satisfactorios para el zinc y el hierro. Como puede observarse en ambas gráficas, las concentraciones de iones Zn +2 (1.696 ppm) y Fe+2 (9.886 ppm) están por encima del LMP (2 ppm).

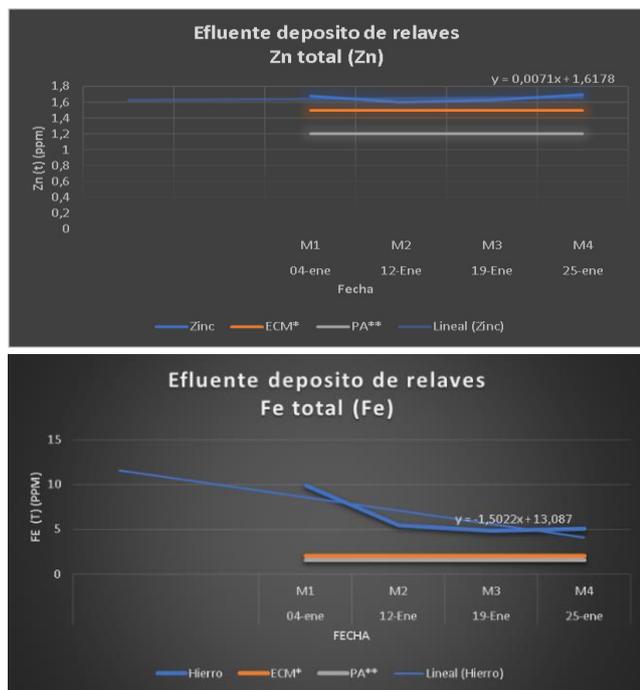


Figura 3. FeCl3 en diferentes dosificaciones; los resultados no fueron satisfactorios para el zinc y el hierro

En el Grupo 2, de acuerdo con la tabla N°2 se acondicionó el pH con NaOH (entre 8.4 y 8.7) y se utilizó igual dosificación de FeCl3 que el grupo 1; se nota que el zinc se redujo considerablemente por debajo del LMP (1.5 ppm), pero el contenido de hierro aún sigue alto (6.495 ppm) vs el LMP (2 ppm); todo lleva a plantearse que el FeCl3 incrementa el contenido de hierro y esto dificulta su remoción. En la gráfica siguiente se observa que existen valores de Fe+2 por encima del LMP.

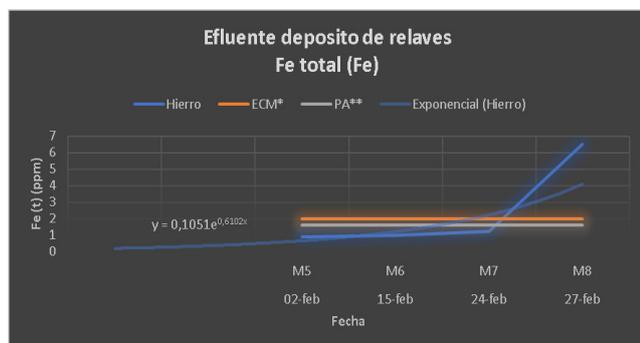


Figura 4. valores de Fe+2 por encima del LMP.

En el Grupo 3, se trabajó solo con Ca(ClO)2 a diferentes dosificaciones y se observó como muestra la gráfica que el elemento zinc (1.3 ppm) está por encima del promedio anual (1 ppm) y cercano a 1.5 ppm que es valor en cualquier momento; por lo tanto, son valores cercanos al límite contemplado en la normativa legal.

Esto puede haberse dado porque no se utilizó NaOH para acondicionar el pH. El resto de los iones metálicos son menores al LMP.

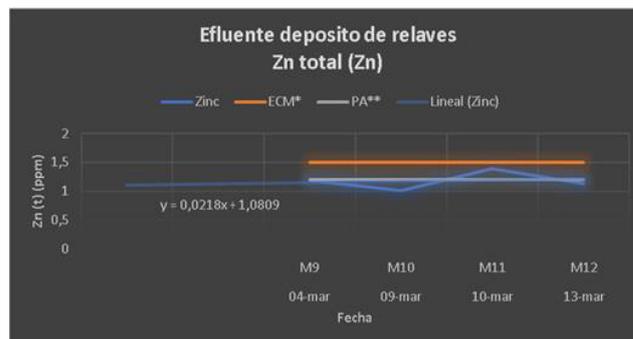


Figura 5. Ca (ClO)2 a diferentes dosificaciones

En el Grupo 4, se trabajó con Ca(ClO)2 y FeCl3, donde se fijó el primero en 65,25 ppm y se varió el FeCl3 desde 10 hasta 40 ppm. Se observa en las gráficas mostradas que el Zn (1.6 ppm) está por encima del LMP (1.5 ppm) y el hierro (2.99 ppm) está por encima del LMP (2 ppm); asimismo, se observa en los resultados de la tabla N°2 que a medida que se incrementa la dosificación del FeCl3, se incrementa el contenido de hierro; por lo tanto, se recomendaría en este caso usar NaOH para aumentar el pH y usar una mayor dosificación de Ca(ClO)2.

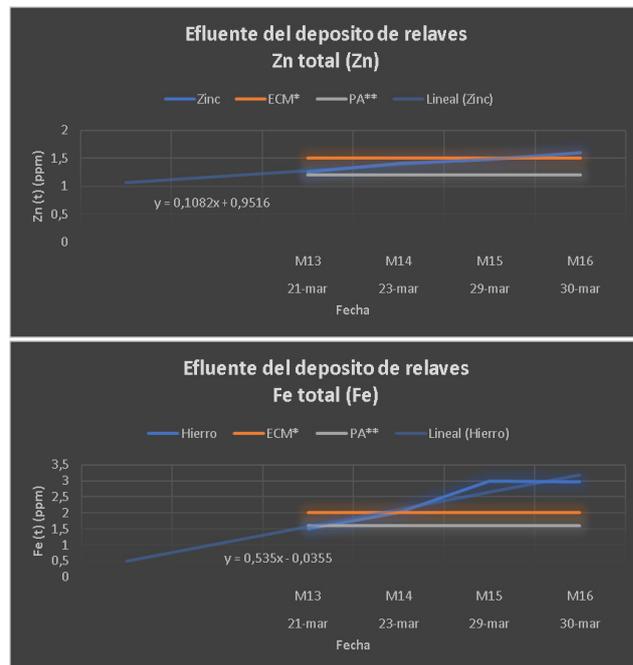


Figura 6. Ca(ClO)2 y FeCl3, donde se fijó el primero en 65,25 ppm y se varió el FeCl3 desde 10 hasta 40 ppm

En el Grupo 5, se fijó el NaOH en 26,32 ppm hasta un pH de 8,60 y también se fijó el Ca(ClO)2 en 65,25 ppm; como se puede apreciar en las gráficas siguientes esta prueba dio como resultado valores muy por debajo de los LMP. Esta prueba con los productos químicos utilizados y con las dosificaciones usadas, son las recomendadas para utilizar en el tratamiento de aguas industriales, como en este caso lo es del efluente de la relavera N°6.

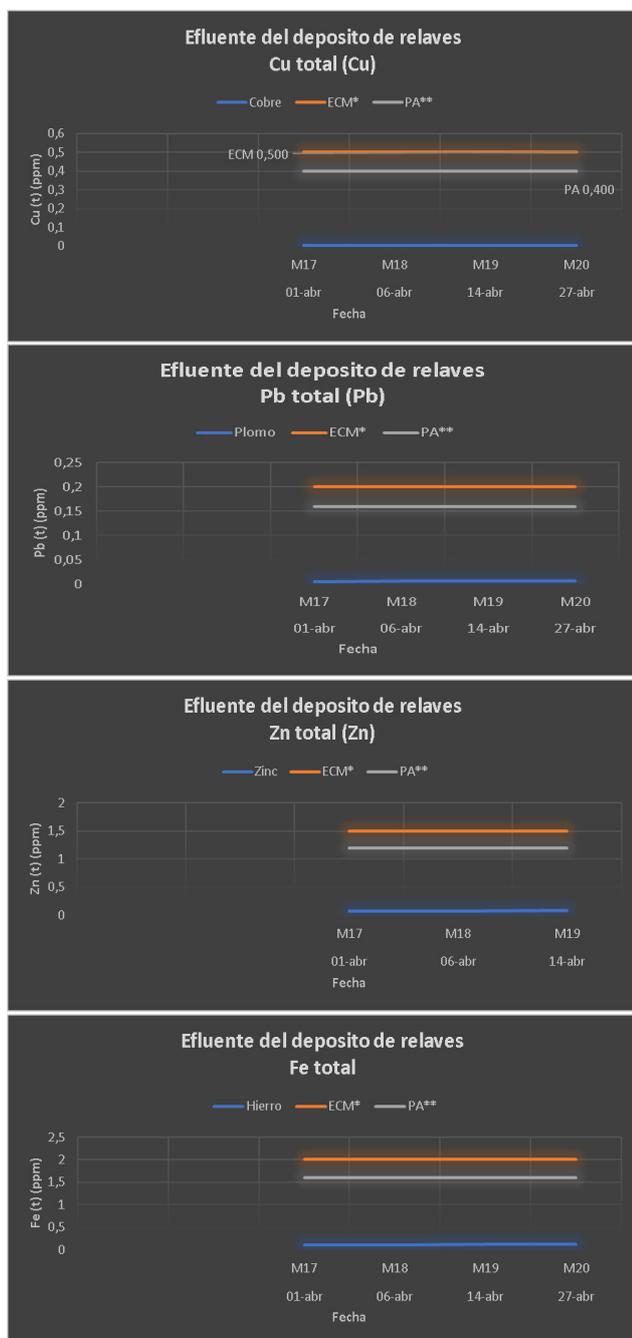


Figura 7. NaOH en 26,32 ppm hasta un pH de 8,60 y también se fijó el Ca(ClO)₂ en 65,25 ppm

En el Grupo 6, se fijó el NaOH en 26,32 ppm, así también el Ca(ClO)₂ en 65,25 ppm y se varió el FeCl₃ desde 10 hasta 40 ppm; en los resultados se aprecia que todos los valores están muy por debajo del LMP con excepción del hierro (1.421 ppm) tal como se observa en la gráfica siguiente, en el que sus valores están próximos al LMP (2 ppm), por lo tanto, como ya se comentó anteriormente el FeCl₃ no contribuye a la remoción del hierro en la muestra del agua de la relavera en estudio.

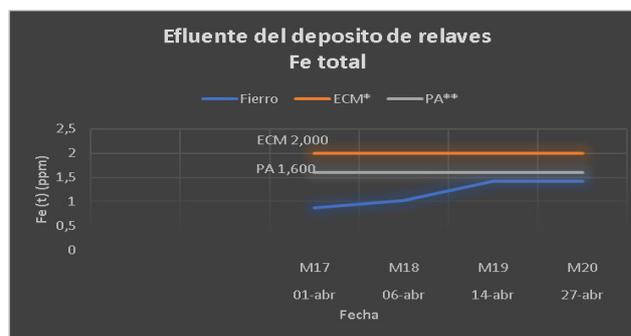
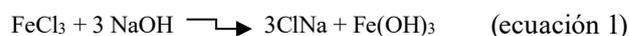


Figura 8. NaOH en 26,32 ppm, así también el Ca (ClO)₂ en 65,25 ppm y se varió el FeCl₃ desde 10 hasta 40 ppm

Discusión

En trabajos anteriores en los cuales se tratan las aguas ácidas ya sean estos de interior mina, de botaderos o desmontes de minerales y de efluentes de relaveras; se han utilizado compuestos químicos tales como agentes oxidantes (hipoclorito de sodio o calcio, inyección de oxígeno, etc.), coagulantes (cloruro férrico, sulfato de aluminio, sulfato férrico, etc.), floculantes (aniónicos en este caso) y también modificadores de pH (hidróxido de sodio o soda e hidróxido de calcio) (Calderón de Alvarado & Tuiro, 2021). Y todos ellos contribuyen a reducir la concentración iónica de los metales pesados presentes en el efluente según sea el caso (Villachica, 2002; MINAGRI, 2010). De acuerdo con nuestros resultados, no todos contribuyen como es el caso del cloruro férrico, que eleva la concentración del hierro en el efluente final, no lo reduce. Esta situación se da a nuestro entender porque las muestras iniciales recolectadas contienen “baja” concentración de hierro (aprox. 13 ppm) comparada a otros casos (agua ácida de mina, botaderos) que contienen concentraciones de hierro por encima de 100 ppm; por lo tanto, el cloruro férrico se satura y empieza a contribuir en el incremento del hierro en el efluente final. Debido a esto es que, se sugiere que antes de utilizar el cloruro férrico, hay que caracterizar el contenido de hierro presente en la muestra inicial (Flores Cotrado, 2021).



De acuerdo con la reacción química anterior, al adicionar cloruro férrico en un medio alcalino, da lugar a la formación del hidróxido férrico. Pero si el contenido de hierro tiene baja concentración en la muestra, entonces el hierro presente en el cloruro férrico pasa a ser parte del hidróxido férrico incrementando su concentración en la muestra final (Prasetyaningrum et al., 2021)

En cuanto al uso del hipoclorito (de sodio o calcio) contribuye en la remoción de los metales pesados, siempre y cuando el medio esté acondicionado al pH adecuado; cuando se añade hipoclorito de calcio al agua, se forma el ion hipoclorito (ClO^-) el cual al reaccionar con el agua forma el ácido hipocloroso (ClOH) (Aduvire, 2006), mediante las siguientes reacciones:



El ácido hipocloroso es un ácido débil, que se disocia parcialmente a ion hipoclorito (ClO^-). Cuando el cloro se añade en forma líquida como hipoclorito sódico (NaOCl), en forma sólida como el hipoclorito de calcio $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ o en forma gaseosa, se formarán los equilibrios químicos respectivos. El hipoclorito sódico e hipoclorito cálcico son bases, ambas, elevarán el pH del agua. La extensión del cambio de pH dependerá de la alcalinidad del agua (Chen et al., 2018).

El propósito de utilizar hipoclorito de calcio en el proceso es el de oxidar rápidamente el Fe^{+2} , Cu^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} , As^{+3} ; Cd^{+2} y otros metales pesados, disminuyendo el tiempo de contacto y facilitando la remoción de estos en los procesos subsiguientes. El pH recomendado de la reacción debe estar entre 6 y 9 (Cáceres Pom et al., 2021).

A medida que aumenta el pH por encima de 6 la concentración de ion hipoclorito aumenta y el ácido hipocloroso disminuye; en nuestro caso, es favorable el ion hipoclorito porque como al ser un potente agente oxidante de los metales pesados en estudio, facilita la remoción de estos de las aguas de la relavera en estudio. La aplicación de hipoclorito ya sea de sodio o calcio es viable por el alto poder oxidante; la ventaja que tiene el hipoclorito de calcio es su bajo costo y fácil manipulación que permite condiciones de seguridad en el trabajo (OEFA, 2014). Así también, es importante el uso del floculante ya que este incrementa la velocidad de sedimentación de las partículas, en nuestro caso se utiliza un floculante aniónico de cadena larga.

Conclusiones

En las pruebas realizadas a las 24 muestras obtenidas del efluente de la relavera N°6, donde el objetivo es la remoción de metales pesados, se logró la reducción de estos metales en todas las pruebas involucradas (Cu , Pb , Zn , Fe , As , Cd), salvo para el Zn^{+2} y Fe^{+2} cuando se utilizó el cloruro férrico; las concentraciones obtenidas de estos dos elementos si bien estuvieron ligeramente por debajo del LMP.

Se estableció una dosis óptima de hidróxido de sodio (NaOH) de 26.32 ppm (alcanzando un $\text{pH}=8,60$) y una dosis de Hipoclorito de calcio $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ de 65.25 ppm. También se utilizó Cloruro férrico FeCl_3 variando su dosificación desde 10,07 a 40,27 ppm para observar y determinar si aún se podría utilizar.

Debido a los inconvenientes con el Zn^{+2} y Fe^{+2} ; luego de varias pruebas se estableció una dosis optima de hidróxido de sodio de 26.32ppm (alcanzando un $\text{pH}=8,6$) y una dosis de hipoclorito de calcio de 65.25ppm; y de estas pruebas se concluyó que el Cloruro Férrico no debe utilizarse debido a que incrementa el contenido de Fe^{+2} en el efluente final.

Es importante la adición como última etapa, el floculante aniónico con una dosificación de 1,2 ppm.

Se concluye que los resultados del Grupo 5, es la mejor alternativa por lo que se determina que es necesario utilizar NaOH para regular el pH inicial de aprox. 7,60 hasta 8,6; también, dosificar Hipoclorito de calcio y finalmente dosificar Floculante aniónico, para que con ello los valores de concentración de los iones metálicos se encuentren por debajo de los LMP que exigen las normativas legales.

Es posible la aplicación de este grupo de productos químicos en efluentes de relaveras que tengan características similares a la de la relavera N°6 de Mahr Tunel.

Su aplicación no tiene alta inversión económica, ya que, el hidróxido de sodio (NaOH) se reemplaza por hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y además el hipoclorito de calcio ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$) que a nivel industrial es relativamente económico, por lo tanto, su aplicación es viable.

Agradecimientos

Se agradece a la Compañía Minera Volcan S.A.A. por el apoyo y las facilidades para llevar adelante el proyecto de investigación, donde el objetivo era la optimización de la remoción de metales pesados (Cu^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} , Fe^{+2} , As^{+3} y Cd^{+2}) en el efluente de la relavera N°6 de la planta concentradora Mahr Tunel. Así como a los estudiantes de Metalurgia de la Universidad Nacional del Centro por su apoyo en el muestreo del efluente de la relavera.

Contribución de cada autor

Ricardo Castillo Ungaro: Realización, diseño, adquisición e interpretación de datos, redacción.

Víctor Pulido Capurro: Desarrollo, redacción e interpretación de los resultados y aprobación de la versión final del manuscrito.

Referencias

- Aduvire, O. (2006). Drenaje ácido de mina: generación y tratamiento. Madrid: Instituto Geológico y Minero de España. Edición IGME. Código: SID-63187. http://info.igme.es/SidPDF/113000/258/113258_0000001.pdf
- Al-Shannag, M., Al-Qodah, Z., Bani-Melhem, K., Rasool Qtaishat, M., Alkasrawi, M. (2015). Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance. *Chemical Engineering Journal*. 260: 749-756. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.035>
- Autoridad Nacional del Agua. (2011). Aprobar el Protocolo Nacional de Monitoreo de la Calidad de los Cuerpos Naturales de Agua Superficial. Resolución Jefatural N°182-2011-ANA, <https://www.ana.gob.pe/normatividad/rj-no-182-2011-ana-0>
- Autoridad Nacional del Agua. (2016). Protocolo Nacional para el monitoreo de la calidad de los recursos hídricos superficiales. Resolución Jefatural N°010-2016-Ana, <https://www.ana.gob.pe/normatividad/rj-no-010-2016-ana-0>.
- Bastías, M, Gentina J.C. (2010). Variables affecting the growth and ferrous oxidation capacity of *L. Ferrooxidans* in continuous culture. *Hydrometallurgy*, 104 (3–4): 351-355. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.04.015>
- Cáceres Pom, D., Calisaya Vera, G. & Bedoya-Justo, E. (2021). Eficiencia de *Eisenia foetida*, *Eichornia crassipes* e hipoclorito de calcio en la depuración de aguas residuales domésticas en Moquegua, Perú. *Ecología Aplicada*, 20(1), 83-92. <https://dx.doi.org/10.21704/rea.v20i1.1692>
- Calderón de Alvarado, J. M. & Tuiro, M. C. (2021). Precipitación de fierro y manganeso secuencial de efluentes de drenaje ácidos. *Revista del Instituto de investigación de la Facultad de Minas, Metalurgia y Ciencias Geográficas*, 24(47), 41–46. <https://doi.org/10.15381/iigeo.v24i47.20642>
- Castillo Ungaro, R., Pulido Capurro, V., Cano Coa, D. M., & Olivera Carhuaz, E. (2022). Uso de hipoclorito de sodio para disminuir la concentración de Mn²⁺ en aguas ácidas de mina para el mejoramiento de la calidad del agua del río Yauli, Junín, Perú. *Revista de Investigaciones Altoandinas*, 24(3), 208–219. <https://doi.org/10.18271/ria.2022.440>
- Caviedes Rubio, D. I., Muñoz Calderón, R. A., Perdomo Gualtero, A., Rodríguez Acosta, D., & Sandoval Rojas, I. J. (2015). Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión. *Ingeniería Y Región*, 13(1), 73–90. <https://doi.org/10.25054/22161325.710>
- Chen, X., Ren, P., Li, T., Jason, P. and Liu, X. (2018). Zinc removal from model wastewater by electrocoagulation: Processing, kinetics, and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 349, 358-367; doi: 10.1016/j.cej.2018.05.099
- Flores Cotrado, N. (2021). Evaluación de remoción de arsénico utilizando hipoclorito de sodio y cloruro férrico en el agua del Río Sama, 2014. Tesis presentada por: Tesis para optar el título profesional de Ingeniero Químico Tacna-Perú. <https://repositorio.unjbg.edu.pe/server/api/core/bitstreams/c0c93c22-f77e-4f21-b26c-c89530025859/content>
- Fukuzaki S. (2006). Mechanisms of actions of sodium hypochlorite in cleaning and disinfection processes. *Biocontrol Sci.* 2006 Dec;11(4):147-57. doi: 10.4265/bio.11.147. PMID: 17190269.
- Jan A, Chen M, Nijboer M, Luiten-Olieman MWJ, Rietveld LC, Heijman SGJ. (2024). Effect of Long-Term Sodium Hypochlorite Cleaning on Silicon Carbide Ultrafiltration Membranes Prepared via Low-Pressure Chemical Vapor Deposition. *Membranes (Basel)*. 14(1):22. doi: 10.3390/membranes14010022. PMID: 38248712; PMCID: PMC10820315.
- Lucho, C.A., Álvarez, M., Beltrán, R.I., Prieto, F. and Poggi, H. (2005). A multivariate analysis of the accumulation and fractionation of major and trace elements in agricultural soils in Hidalgo State, Mexico irrigated with raw wastewater. *Environmental International*, On Line: 0160- 4120-D 2004 doi:10.1016/j.envint.2004.08.002
- MINAGRI (Ministerio de Agricultura, PE). (2010). Decreto Supremo N° 001-2010-AG: Reglamento de la Ley de Recursos Hídricos (Ley N° 29338). Diario Oficial El Peruano, 24 de marzo, 27(10937): 416022-416052. Recuperado de <https://elperuano.pe/NormasElperuano/2010/03/24/472561-3.html>.

- Ministerio del Ambiente. (2010). Límites Máximos Permisibles para la descarga de efluentes líquidos de Actividades Minero- Metalúrgicas. D.S. 010-2010-MINAM. Lima: El Peruano. <https://www.minam.gob.pe/disposiciones/decreto-supremo-n-010-2010-minam/>
- OEFA (Organismo de Evaluación y Fiscalización Ambiental, PE). (2014). Fiscalización ambiental en aguas residuales. https://www.oefa.gob.pe/?wpfb_dl=7827. Lima, Perú
- Prasetyaningrum, A., Ariyanti, D., Widayat, W., Jos, B. (2021) Copper and Lead Ions Removal by Electrocoagulation: Process Performance and Implications for Energy Consumption. *Int. Journal of Renewable Energy Development*, 10(3), 415-424. <https://doi.org/10.14710/ijred.2021.31665>
- Prada Fonseca, M. C. (2015). Influencia de las sales cloruro férrico y sulfato férrico como fuentes de hierro exógenas en un proceso de biodesulfurización de carbones, mediado por la acción de una cepa de *acidithiobacillus ferrooxidans*. Tesis para optar al título de: Magister en Ingeniería de Materiales y Procesos Universidad Nacional de Colombia Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales Medellín, Colombia. <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/56227>
- Pulido Capurro, V., Málaga Arenas, E., Velarde Falconí, D., Cano Coa, D. M., Olivera Carhuaz, E., & Acevedo Flores, J. (2021). Censo de aves acuáticas y conservación de humedales en las vertientes altoandinas del Perú. *Revista de Investigaciones Altoandinas*, 23(4), 244-257. DOI: 10.18271/ria.2021.310
- Villachica, C. (2002). El Proceso de Neutralización y Coagulación Dinámica: Un Proceso Eficiente y de Bajo Costo para tratar los Efluentes Ácidos de Mina. *Revista Minería del IIMP*, marzo 2002.