

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS Fundada en 1551

FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINERA, METALÚRGICA Y GEOGRÁFICA

E. A. P. DE INGENIERÍA METALÚRGICA

Procedimiento para la separación del cromo hexavalente de efluentes mineros

TESIS para optar el Título Profesional de: INGENIERO METALÚRGICO

PERCY MÁXIMO ANCO ESTRELLA

ASESOR : LUIS PUENTE SANTIBÁÑEZ

LIMA – PERÚ 2004

..	1
AGRADECIMIENTOS .	3
I. RESUMEN.- .	5
II. INTRODUCCIÓN.- .	7
II.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.- . .	7
II.2 HIPÓTESIS.- . .	8
II.3 OBJETIVOS FUNDAMENTALES.- .	9
II.4 JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN .	9
II.4.1 IMPORTANCIA DEL MEDIO AMBIENTE EN EL SECTOR MINERO METALÚRGICO .	9
II.4.2 DISPOSICIONES AMBIENTALES VIGENTES .	11
II.5 METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN .	13
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO .	15
1.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS .	15
1.1.1 Cromo. . .	15
1.1.2 Estados de Oxidación del Cromo. .	16
1.1.3 Derivados del Cromo. . .	16
1.1.4 Toxicidad del Cromo. . .	17
1.3 AGENTES REDUCTORES Y NEUTRALIZANTES .	19
1.3.1 Agentes Reductores: .	19
1.3.2 Agentes Neutralizantes. . .	20
1.4 FLOTACIÓN CONVENCIONAL, Polimetálicos, Cu-Pb-Zn. . .	20
1.4.1 Separación de Cobre-Plomo del concentrado Bulk. . .	21
1.4.2 Origen de la contaminación por cromo. . .	21
1.5 OTRAS TÉCNICAS PARA EL TRATAMIENTO DEL Cr ⁺⁶ . .	22
1.5.1 Cloruro de Bario, BaCl ₂ . .	22
1.5.2 Sulfuro de Sodio, Na ₂ S. . .	23

1.5.3 Sulfato Ferroso, FeSO_4 . . .	23
1.6 INSOLUBILIDAD DEL HIDRÓXIDO DE CROMO, $\text{Cr}(\text{OH})_3$.	24
1.7 COMPORTAMIENTO DEL Cr^{+3} , ANTE AGENTES OXIDANTES .	26
1.7.1 Posibilidad de oxidación del Cr^{+3} a Cr^{+6} . . .	26
CAPÍTULO II. DESCRIPCIÓN DEL ESTUDIO .	31
2.1 INTRODUCCION.- .	31
2.2 TEORÍA Y PRÁCTICA DEL PROCESO DE ELIMINACIÓN DEL CONTAMINANTE CROMO, Cr^{+6} .	32
2.2.1 Efluentes del Circuito de Filtración de los concentrados de Cobre y Plomo. . .	33
2.2.2 Etapas del Tratamiento. . .	34
2.2.3 Insolubilidad del $\text{Cr}(\text{OH})_3$, producto no perjudicial para el medio ambiente. .	35
CAPÍTULO III. MARCO EXPERIMENTAL .	37
3.1 PRUEBAS EXPERIMENTALES CON LAS VARIABLES SELECCIONADAS .	37
3.1.1 Preparación de la solución ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ / Na_2CrO_4) .	37
3.1.2 Pruebas Iniciales .	38
3.1.3 Marcha para la preparación de la solución sintética .	40
3.2 ESTEQUIOMETRÍA DE LA REDUCCIÓN Y NEUTRALIZACIÓN . .	40
3.3 ADICIÓN DEL MODIFICADOR DE pH .	40
3.4 CONSUMO DEL AGENTE REDUCTOR Y NEUTRALIZANTE . .	41
3.4.1 Adición del agente reductor, Reducción del Cr^{+6} a Cr^{+3} . .	41
3.4.2 Adicción del agente neutralizante, Neutralización del Cr^{+3} . .	42
3.5 CINÉTICA DE REACCIONES .	44
3.5.1 REACCIÓN QUÍMICA DE REDUCCIÓN . .	44
3.5.2 REACCIÓN QUÍMICA DE NEUTRALIZACIÓN . .	46
3.6 SEDIMENTACIÓN DEL $\text{Cr}(\text{OH})_3$. .	48
3.7 DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LA OPTIMIZACIÓN CON LAS VARIABLES SELECCIONADAS (DISEÑO HEXAGONAL) .	51
3.8 COSTOS DE REACTIVOS CONSUMIDOS EN LA PRUEBA DE LABORATORIO .	56
3.8.1 Dosificaciones en las etapas del tratamiento. . .	58

3.8.2 Costo de reactivos en el tratamiento óptimo a nivel de laboratorio. . .	59
3.9 TRATAMIENTO DEL EFLUENTE DE LA PLANTA CONCENTRADORA “BERNA” DE LA U.P. AMERICANA, CIA. MINERA CASAPALCA. .	60
3.9.1 Comparación Experimental. .	60
3.9.2 Costo de reactivos en el tratamiento del efluente de planta de Minera Casapalca a nivel de laboratorio. . .	61
CONCLUSIONES . .	63
RECOMENDACIONES .	65
BIBLIOGRAFÍA .	67
ANEXOS .	69
Anexo 01: .	69
Anexo 02: .	69
Anexo 03: .	70
Anexo 04: .	71
Anexo 05: .	72
Anexo 06: .	72
Anexo 07: .	74
Anexo 08: .	78
Anexo 09: .	78
Anexo 10: .	79
Anexo 11: .	79
Anexo 12: .	82
Anexo 13: .	84

*DEDICATORIA Al Dios Real y Omnipotente Quien está sobre todas las cosas A mis padres
Julián y Feliciano Por el ejemplo y sacrificio A mis hermanos y familiares Por el apoyo
constante A mis amigos y amigas Por el aliento y las oraciones Percy*

AGRADECIMIENTOS

Expreso mis agradecimientos a las siguientes personas quienes influyeron en la elaboración de este trabajo de investigación:

Al Ing. Carlos Villachica León, Director Gerente de CONSULCONT SAC, por las constantes sugerencias y conocimientos impartidos en el desarrollo de esta técnica.

Al Ing. Jaime Llamosas Bueno, Gerente General de SMALLVILL SAC, por brindarme los ambientes del laboratorio químico-metalúrgico de su mencionada empresa en la elaboración de este trabajo de investigación.

De igual manera a toda la familia laboral de CONSULCONT SAC y SMALLVILL SAC, quienes me apoyaron en la provisión de los materiales e insumos empleados y en los análisis químicos realizados.

También agradeciendo a toda la plana docente de la Escuela Académico Profesional de Ingeniería Metalúrgica quienes impartieron sus conocimientos en mi formación profesional.

También mis agradecimientos al Ing. Luis Puente Santibáñez por el apoyo en la revisión del trabajo original.

I. RESUMEN.-

El presente trabajo consiste en el estudio del tratamiento de aguas contaminadas con iones cromo, Cr^{+6} , que son emitidos como efluentes mineros por algunas plantas concentradoras de las Unidades Mineras en nuestro medio, orientadas a la obtención de concentrados sulfurados de Cobre, Plomo y Zinc.

En nuestro país, existen plantas concentradoras que aplican técnicas comunes en sus procesos metalúrgicos para la obtención de concentrados de Cobre y Plomo, y se lleva acabo a través de la separación en la flotación selectiva del Cu-Pb. El uso del reactivo dicromato de sodio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) en esta etapa, es el causante de la contaminación de los efluentes mineros con cromo, debido a cambios de pH que se suscitan en el proceso, el cromo se presenta en forma del radical cromato (CrO_4^{-2}) en los efluentes finales, contaminando de esta forma el medio ambiente.

Es importante el cumplimiento de las normas ambientales vigentes tales como; la Ley General de Aguas (**D.S.17552**) y la Resolución Ministerial N° **011-96-EM/VNM** (Ministerio de Energía y Minas, Sub-sector de Minería), que establecen los Niveles Máximos Permisibles en los efluentes líquidos para las actividades mineras, la primera contempla el **NMP** del contaminante cromo, Cr, lo que permitió el desarrollo de este trabajo de investigación para dar solución a este tipo de problema ambiental.

El tratamiento de aguas contaminadas por cromo está dado por la reacción química que se presenta con la aplicación de un reactivo reductor sobre la presencia de los radicales cromato (CrO_4^{-2}), con previa adición de un modificador de pH al medio ácido, este reactivo permite la reducción del Cr^{+6} a Cr^{+3} , para luego pasar a una segunda etapa de neutralización, con la adición de un agente neutralizante, sobre el medio obtenido en la primera etapa y de esta forma produciendo el precipitado final que tiene características no tóxicas para el medio ambiente, el proceso se desarrolla en agitación constante. Y finalmente por la separación sólido-líquido con una sedimentación acelerada del precipitado, se obtiene una solución que cumple con los estándares exigidos por las leyes vigentes, menor a 1,0 ppm Cr. (Ley General de Aguas, D.S.17552). El desarrollo de la investigación y las pruebas experimentales se detalla en los capítulos siguientes.

II. INTRODUCCIÓN.-

Debido al problema ambiental que presenta el cromo hexavalente, Cr^{+6} , por ser un elemento altamente tóxico y cancerígeno en cualquiera de sus formas en el medio ambiente y el cual compete a las diversas plantas metalúrgicas que usan el reactivo mencionado. Se hizo el estudio respectivo del comportamiento químico del Cr^{+6} para reducir y/o eliminar su presencia en los efluentes, de esto se observa que es factible el tratamiento para reducir su estado de valencia a Cr^{+3} , permitiendo que en este punto se de la transformación del Cr^{+3} a un producto no perjudicial y simultáneamente se obtenga efluentes libres o con cantidades mínimas de cromo.

Por tanto, el campo de aplicación de este trabajo de investigación se avoca al tratamiento de los efluentes de la planta concentradora que contienen Cr^{+6} , provenientes de los circuitos de espesamiento y filtrado de los concentrados de cobre y plomo, permitiendo la ventaja de no afectar al proceso que se lleva a cabo en la planta de concentración.

II.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.-

En las operaciones de flotación de minerales polimetálicos; Pb, Cu, Zn, generalmente en una primera etapa se obtiene un concentrado bulk de Cobre-Plomo que pasa a un circuito de separación donde se debe deprimir el plomo. El agente depresor de plomo con muy

buenos resultados metalúrgicos es el dicromato de sodio, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, que se agrega como reactivo.

Finalmente el ion Cr^{+6} en forma de cromato se encontrará en la fase líquida de la pulpa de flotación en concentraciones tóxicas por lo que para su disposición al ambiente debe ser tratada.

En el presente estudio, se enfoca el problema de la mitigación y eliminación del contaminante cromo (Cr^{+6}), de los efluentes mineros metalúrgicos y se formula las siguientes preguntas de investigación:

¿Qué método en el tratamiento de efluentes minero-metalúrgicos permite reducir y eliminar el contenido de cromo, a fin de mitigar la contaminación ambiental?

¿Cuáles son las condiciones determinantes en el proceso para la eliminación del cromo en los efluentes de la operación de separación de concentrados de plomo y cobre por flotación?

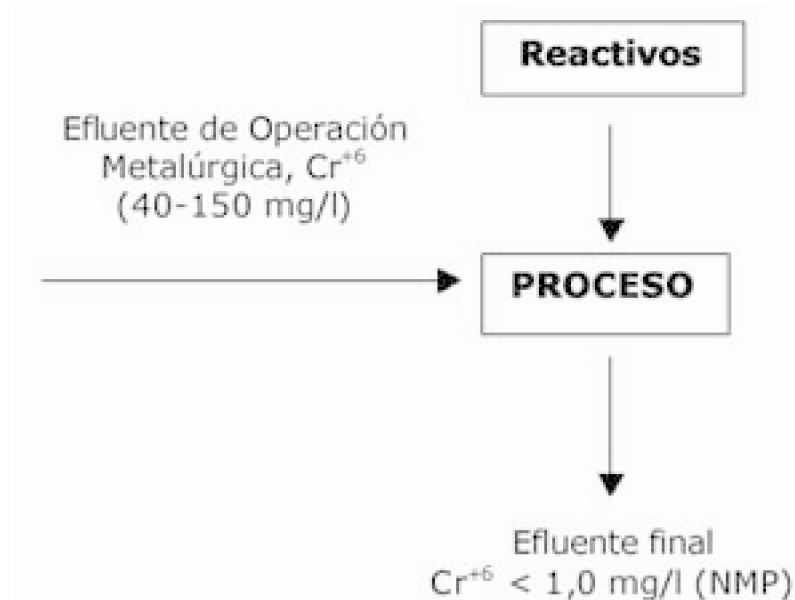


Fig. N° 1, Diagrama del planteamiento del problema.

II.2 HIPÓTESIS.-

“El uso del Bisulfito de Sodio y Cal permitirá la disminución y eliminación de cromo de efluentes mineros-metalúrgicos, a la vez siendo un método innovador, viable técnicamente y de bajo costo”.

Hipótesis operativa

“Las condiciones del proceso para reducir el cromo de efluentes minero-metalúrgicos a niveles permisibles, están determinados principalmente por la dosificación del bisulfito

de sodio (reductor) y cal (neutralizante) sobre el efluente tratado. “

Variables:

Dependiente: Concentración de cromo.

Independiente: Dosificación de bisulfito y cal sobre el efluente.

Concentración de Cromo = Función (Dosificación de Bisulfito y Cal).

II.3 OBJETIVOS FUNDAMENTALES.-

Este trabajo de investigación presenta los siguientes objetivos trazados:

1. Contribuir a la solución del problema ambiental que genera el cromo Cr^{+6} en el sector minero-metalúrgico.
2. Indicar factores que permiten disminuir a niveles permisibles, la concentración del contaminante cromo (Cr^{+6}), de los efluentes mineros e industriales que presentan este tipo de problema ambiental.
3. Determinar condiciones de proceso para el desarrollo de este tipo de tecnología.
4. Evaluar otros factores que intervienen en el proceso y su viabilidad técnica optimizando las variables determinantes.

II.4 JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

El estudio comprende temas de importancia en el desarrollo sustentable de las empresas mineras, tanto en el aspecto técnico, legal, ético-social y económico.

II.4.1 IMPORTANCIA DEL MEDIO AMBIENTE EN EL SECTOR MINERO METALÚRGICO

Según la normalización ISO 14000, la definición de Medio Ambiente viene a ser el entorno en el cual una organización opera, incluyendo: el aire, las aguas, la tierra, los recursos naturales, los seres humanos, la fauna, la flora y las interrelaciones entre cada una de ellas.

Bajo esta definición determinamos la importancia de la conservación del medio ambiente para todos, porque cada elemento descrito es compatible con las demás, no puede existir buena calidad de aguas si el hombre lo contamina o no existirá buena salud humana si existen aguas contaminadas, el hombre es el ser racional encargado y llamado a evitar y controlar la contaminación del medio ambiente, pues el hombre mismo es quien manipula y transforma el medio ambiente.

Por tanto, el sector Minero-Metalúrgico por ser la primera fuente que procesa los recursos mineros de la naturaleza está obligado en preservar y conservar el medio ambiente bajo los siguientes aspectos que consideramos:

II.4.1.1 Aspecto Ético

Hablar de la conservación del medio ambiente en la minería en nuestro país hace 15 años, era solamente un tema netamente teórico que en la práctica no se cumplía.

La emisión de polvos, gases a la atmósfera y la contaminación de las aguas desde las plantas de procesamiento eran evidentes que no se reportaban ni controlaban por los medios que la generaban, de la misma forma sucedía con la generación de drenajes ácidos; de mina, de la presa de relaves y de los desmontes extraídos de las labores mineras y que estaban expuestos en los suelos, también el envío de los relaves mineros a los ríos o lagunas era una solución inmediata para cualquier planta concentradora que afrontaba problemas en la disposición de relaves, además no se consideraba la variedad de elementos y sustancias tóxicas que emanaban de ella y como consecuencia se comprobaron los impactos negativos generados en su entorno, como ejemplos tenemos: la desaparición de la flora y fauna, disminución de la calidad de vida humana, enfermedades, daños, perjuicios y otros puntos delicados al cual le compete.

Debido a esto la minería y metalurgia son consideradas como las industrias contaminantes, por la emisión de elementos nocivos a los tres medios geográficos: aires, aguas y suelos, causados por la diversidad de procesos químico-metalúrgicos que se desarrollan para la obtención de los productos de buena calidad (concentrados, metal fino, etc.). La calidad de los productos finales en cuanto a Leyes y Recuperación de los concentrados y otros, está ligado con el medio ambiente, mientras la calidad tiene un protagonista que es el Producto, el medio ambiente tiene otros protagonistas que son: la Contaminación y el residuo que en definitiva son subproductos. Por tanto en ambos casos se debe mantener una línea en la que podemos afirmar; si queremos obtener productos de calidad entonces debemos mantener nuestro medio ambiente sin contaminación y para ello adoptar la tecnología limpia que se requiere en cada proceso.

II.4.1.2 Aspecto Legal

Ante el crecimiento de la contaminación ambiental de la Minería, se instituyó en nuestro medio una entidad competente, Dirección de Asuntos Ambientales del Sub Sector de Minería del Ministerio de Energía y Minas, para dar solución al problema ambiental creado, asumiendo esta responsabilidad y después de realizar una investigación detallada, decreta, los Niveles Máximos Permisibles, **NMP**, para los elementos contaminantes en las aguas, aires y suelos, generados en el entorno de la Industria Minera-Metalúrgica, con Registro Ministerial **Nº 011-96-EM/VNM** con fecha del 13 de Enero de 1996 (anexos 5.6.1). Y que paralelamente se sujeta a la Ley General de Aguas, **Decreto Ley Nº 17752** (anexo 5.6.2), dirigido hacia el Ministerio de Agricultura y Ministerio de Energía y Minas, para que puedan ser controlados por sus respectivas entidades competentes.

Con estas exigencias toda empresa minera está obligada a cumplir con las leyes

ambientales, por tal razón cada empresa minera debe llevar una Política Medioambiental el cual le permita tener programas de monitoreo, control y tratamiento de las emisiones que genera.

Para el respectivo control de cada unidad minera el Sub-Sector de Minera del MEM tiene registrado Empresas Auditoras Ambientales, que están autorizadas para realizar las auditorías ambientales en periodos programados y reportar el informe para su respectiva evaluación. En caso de no cumplir con estos dispositivos legales, el MEM, se encargará con la sanción necesaria y exigiéndoles alternativas de solución para un tiempo señalado y si el incumplimiento continúa, entonces la sanción será más drástica hasta un posible cierre de mina y operaciones.

Actualmente, existen las normas ISO 14000, las cuales permiten llevar un mejor control de prevención del medio ambiente, de modo que, es importante para una empresa obtener el Certificado del ISO 14001, que le otorgará mayores jerarquías para su organización ante este mundo globalizado.

II.4.1.3 Aspecto Económico

Hoy en día en la Minería ya es un hecho que las empresas de cualquier tamaño económico, dejen de contemplar el Medio Ambiente como un **coste** o una simple obligación legal e inicien programas de prevención de la contaminación con planes de eliminación, reducción y /o tratamientos de los residuos, en los cuales van a experimentar una notable ventaja económica:

1. Al reducir la contaminación no serán sancionadas y mantendrán buenas relaciones con las autoridades y las comunidades.
2. Si por otro lado aumentaran su eficiencia, obteniendo más producto con menos recursos, los gastos de corrección y de tratamiento desaparecerán o serán mucho menores.
3. Al conservar el medio ambiente podrán obtener certificaciones (ISO 14000) que les permitirán adquirir mayor prestigio empresarial, a la vez tendrán mayor confiabilidad en la solicitud de créditos para su expansión.

Con estos aspectos detallados y por Ética Empresarial, el sector minero está obligado a la conservación del medio ambiente, por estar ubicado en el primer plano para el cumplimiento de las leyes ambientales y por ser una de las primeras fuentes en tratar los recursos naturales.

II.4.2 DISPOSICIONES AMBIENTALES VIGENTES

El Estado Peruano vela por el medio ambiente y lo reglamenta en el artículo 67º de la constitución política, además emite el Código Nacional del medio ambiente y los Recursos Naturales, aprobado por el Decreto Legislativo N° 613 (anexo 5.6.3). Permitiendo de esta forma que el Ministerio de Energía y Minas, sea la entidad encargada en nuestro País, para el control medio ambiental en el ámbito Minero-Metalúrgico y que emitió el año 1993; el Reglamento Ambiental para las actividades minero-metalúrgicas a

través del Decreto Supremo **N° 016-93-EM** y su modificatoria el Decreto Supremo **059-93-EM**, en la que se indica la obligatoriedad a la ejecución de un Programa de Monitoreo del diagnóstico de contaminación en cada Unidad Minera de las Empresas Operativas, las llamadas Evaluación Ambiental Preliminar (EVAP) para que con la ayuda de protocolos de Monitoreo de Aires y Aguas elaborados por el Sub Sector de Minería del MEM; puedan comprobar las condiciones reales en las que se encontraban en la emisión de contaminantes al medio ambiente y que posteriormente con esta información podían elaborar un informe detallado para dar solución a estos problemas ambientales, estos informes son conocidos como; Programa de Adecuación y Manejo Ambiental (**PAMA**) los cuales eran revisados por el Ministerio de Energía y Minas para la respectiva evaluación y aprobación de ella.

El PAMA, consiste en un programa para dar solución a los problemas ambientales generados por cada unidad de operación y cuya meta es cumplir con los Niveles Máximos Permisibles de Efluentes Líquidos y Emisiones Gaseosas y de partículas, establecidos por el Ministerio de Energía y Minas con Registro Ministerial **N° 011-96-EM/VNM** (ver tabla 1) y por la Ley General de Aguas, **17752**, que clasifica las aguas de acuerdo al uso que se le va a dar, para el caso de la minería le corresponde la **clase III** (Aguas para riego de vegetales de consumo crudo y bebida de animales), también contempla los estándares permisibles de elementos contaminantes, detallando mayor número de parámetros que la anterior (anexo 5.7.2), en ella se manifiesta el **NMP**, para el cromo hexavalente. Se resume en la siguiente tabla:

Tabla 1. Estándares permisibles para efluentes líquidos

PARAMETRO	Niveles Máximos Permisibles	
	Valor en cualquier momento (a)	Ley General de Aguas Clase III (b)
PH	< 5,0 – 10,5>	
Sólidos en Suspensión, TSS (mg/l)	100	
Plomo, Pb (mg/l)	1,0	
Cobre, Cu (mg/l)	2,0	
Zinc, Zn (mg/l)	6,0	
Fierro, Fe (mg/l)	5,0	
Arsénico, As (mg/l)	1,0	
Cianuro Total, CN _T ⁻ (mg/l)	2,0	
* Cromo, Cr (mg/l)		1,0

(a) Registro Ministerial N° 011-96-EM/VNM, Ministerio de Energía y Minas, DGAA. (Para unidades mineras en operación).

(b) Tomado de Ley General de Aguas, D.L. 17752, DS 007-83-SA (Tabla 20, anexos 5.7.2)

II.5 METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

El estudio sigue un diseño experimental con pruebas en laboratorio que demuestran la factibilidad de las reacciones químicas de reducción de Cr^{+6} a Cr^{+3} , mediante el bisulfito de sodio y la precipitación como hidróxido crómico. Se analizan las condiciones óptimas de las variables determinantes del proceso para obtener el costo estimado para muestras del efluente de planta de la compañía minera Casapalca.

Mediante esta propuesta tenemos la certeza de controlar y disminuir la presencia del contaminante cromo, Cr^{+6} , en las soluciones procedentes de efluentes mineros de las plantas concentradoras, que presentan concentraciones altas (>50 ppm Cr), la técnica aplicada consiste en la reacción química de la solución del cromo con un agente reductor mediante la agitación en un reactor para reducir químicamente el Cr^{+6} a Cr^{+3} y consecutivamente la neutralización del Cr^{+3} con adición de un agente neutralizante, luego obtener los productos finales en dos fases; sólida y líquida (la precipitación del $\text{Cr}(\text{OH})_3$ y el efluente final clarificado). El precipitado formado tiene una propiedad importante, presenta baja solubilidad o sea tiende a ser insoluble, lo que permite ser depositado directamente a la presa de relaves sin afectar el medio ambiente, también sería posible darle un valor agregado a este producto obtenido el cual es empleado en la industria de las curtiembres. Finalmente, la solución limpia y clara que se ha obtenido de la separación sólido-líquido presentará los parámetros exigidos por las leyes vigentes en la emisión de efluentes.

El agente reductor empleado en esta técnica es un reactivo el cual es elaborado en nuestro país y a la vez se estaría dando uso en la aplicación de esta técnica. En la figura 2, se aprecia el esquema de esta propuesta.

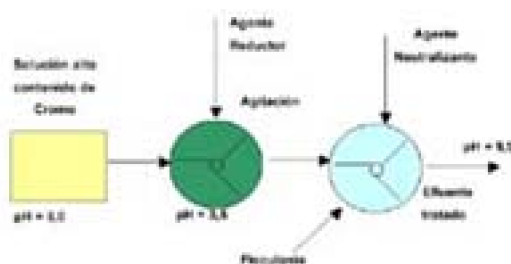


Figura 2. Diagrama de la solución propuesta.

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

Es importante explicar las características del cromo, su comportamiento y su toxicología, los cuales permiten conocer las ventajas y desventajas para su aplicación en la metalurgia. En este estudio vemos al cromo como un elemento contaminante después de su uso tan ventajoso en la flotación selectiva del cobre, también se describe las características y el comportamiento del reactivo empleado (bisulfito de sodio) para el tratamiento del contaminante cromo, los cuales detallamos haciendo breves comparaciones con otros métodos aplicados para el tratamiento del cromo hexavalente en efluentes. Por lo tanto en este capítulo abarcamos las nociones teóricas que corresponde al tema en estudio.

1.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1.1 Cromo.

El cromo, Cr fue descubierto en 1798 por Vauquelin, que le dio su nombre derivado del griego "croma", color por la cantidad de colores vivos que dan sus sales. El cromo es un elemento duro, blanco brillante, que por su densidad elevada ($7,19 \text{ g/cm}^3$ a 20°C) pertenece al grupo de los metales pesados. Con su configuración electrónica $3d^5 4s^1$

pertenece a los metales de transición y se halla dentro de la tabla periódica en el bloque d, en el grupo VIa

El cromo puede presentarse en los estados de oxidación +2 (cromoso), +3 (crómico) y +6 (cromato y dicromato). El estado divalente es básico, el estado trivalente anfótero y el estado hexavalente ácido. Las aplicaciones comerciales fundamentalmente se refieren a compuestos hexavalentes y menos a compuestos de cromo trivalente.

El cromo +6 es fuertemente oxidante y el más tóxico, los dos estados de oxidación más frecuentes en el ambiente, Cr^{+6} y Cr^{+3} , son fácilmente interconvertibles, dependiendo la dirección de esta conversión fundamentalmente del pH del medio, de la presencia de condiciones aeróbicas o anaeróbicas y de la temperatura.

1.1.2 Estados de Oxidación del Cromo.

En la tabla 2, se muestra los estados de valencia del cromo y algunos compuestos que forma este elemento.

Estados de Oxidación	+2	+3	+6
Forma en solución acuosa	Cr^{2+}	Cr^{3+}	CrO_4^{2-}
Color Característico	Verde	Naranja	Rojo
Forma en solución Básica	CrO_2^{2-}	CrO_2^-	CrO_4^{2-}
Color Característico	Verde	Naranja	Rojo
Carácter de ácido	Ácido	Ácido	Ácido
Potencial de Oxidación (para oxidar la especie en solución acuosa)		+0.41 V	+1.33 V
Compuestos típicos	CrO , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$, PbCrO_4	Cr_2O_3 , Cr_2O_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$, H_2CrO_4 , H_2CrO_5	CrO_3 , CrO_4 , CrO_5 , CrO_6 , CrO_7 , CrO_8 , CrO_9 , CrO_{10} , CrO_{11} , CrO_{12}
Complejos típicos		$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$	

Tabla 2. Estados de valencia del cromo y compuestos que forma.

La distribución del cromo en la naturaleza, muestra que no existe el cromo elemental y el único mineral de cierta importancia es la espinela, cromita piedra de cromo hierro, que es cromita ferrosa ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), ampliamente distribuido en la corteza terrestre, este mineral es procesado metalúrgicamente para darle un valor económico obteniendo un concentrado y a partir del cual se obtiene los derivados del cromo.

1.1.3 Derivados del Cromo.

El Cromo aparece naturalmente en el medio ambiente en su estado de valencia +3 (forma estable), mientras que el Cromo (+6) y el Cromo (0) son producidos generalmente mediante procesos industriales. El cromo metálico, es un sólido metálico gris con un alto punto de fusión, que se usa principalmente en manufacturas de acero y otras aleaciones.

El cromo (Cr^{+2}) es muy inestable ya que se oxida rápidamente al estado crómico +3 lo que limita el empleo de los compuestos cromosos.

El cromo trivalente (Cr^{+3}) es estable y forma muchos compuestos con aplicaciones comerciales como; el caso de la cromita, usado en la fabricación de ladrillos para alta temperatura (refractarios), también como curtiente de pieles, pigmentos y otros.

El cromo hexavalente (Cr^{+6}), es el de mayor aplicación industrial por sus propiedades ácidas y oxidantes y su capacidad para formar sales muy coloreadas e insolubles. Los compuestos hexavalentes más importantes son; el dicromato sódico y el dicromato potásico y el ácido crómico, a partir del dicromato sódico se fabrican los demás compuestos hexavalentes. Algunas de las aplicaciones de ellas son; cromado, fabricación de pigmentos y colorantes, conservador de maderas. En pequeñas cantidades, en lodos para lubricación de perforaciones, textiles y en máquinas de copiado con toner. También resaltamos que el dicromato de sodio y/o potasio es empleado como reactivo de flotación (agente depresor) en la obtención de concentrados de Cobre y Plomo.

1.1.3.1 Comportamiento del cromo hexavalente, Cr^{+6} .

El cromo Cr^{+6} actúa con la misma valencia cuando se presenta en forma de cromatos o dicromatos, presentando reacciones químicas características que se detallan a continuación:

Reacción ácida.

$2 \text{CrO}_4^{2-} (\text{ac}) + 2 \text{H}^+$	$\rightarrow$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
Amarillo		Anaranjado

Esta reacción química representa la variación de los colores característicos que adopta el cromo Cr^{+6} , en función del pH, en estado básico se presenta como cromato de color amarillo y al disminuir el pH por medio de un modificador ácido toma una coloración anaranjada.

Reacción Básica.

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{ac}) + 2 \text{OH}^-$	$\rightarrow$	$2 \text{CrO}_4^{2-} (\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}$
Anaranjado		Amarillo

En esta reacción el dicromato por acción de un modificador básico incrementa el pH del medio, para transformar el radical de dicromato a cromato adquiriendo la coloración amarilla.

1.1.4 Toxicidad del Cromo.

Es común que en algunos medios se califique con el adjetivo de peligroso a elementos o sustancias que no siempre revisten ese carácter. En muchos casos, la ignorancia o falta de información llevan a transmitir conclusiones erróneas al respecto. Nada es tóxico o

peligroso si se dosifica, manipula, transporta y/o dispone adecuadamente.

1.1.4.1 Efectos sobre el medio ambiente.

El cromo presente en el aire, suelo o agua, resulta de procesos naturales y actividades humanas. Las emisiones del mismo por chimeneas, sólidos y aguas industriales, pueden incrementar su contenido en el medio ambiente. Los compuestos de cromo soluble pueden permanecer por largo tiempo en el agua antes de sedimentar.

La mayor parte del cromo presente en el suelo, es insoluble en agua; sólo pequeñas cantidades podrían disolverse, pero el movimiento del mismo, depende fundamentalmente de la forma en que éste sea dispuesto.

1.1.4.2 Relación con el cuerpo humano.

Puede entrar al cuerpo humano cuando se respire, coma o tome líquido que lo contenga. El cromo Cr^{+6} entra más fácilmente al cuerpo que el cromo Cr^{+3} , pero rápidamente pasa al estado trivalente (forma estable) por reducción. Todos de una u otra manera incorporamos cromo a nuestro organismo, la mayor parte de éste es eliminado por las heces y prácticamente no entra en la corriente sanguínea; una pequeña cantidad (0,4 – 2,1 %) pasa a través del riñón y es eliminado por la orina en pocos días.

El cromo (+3) presente en los alimentos en forma combinada, previo paso por el estómago e intestinos, pasa a la corriente sanguínea, cumpliendo funciones específicas, puesto que es un nutriente esencial que ayuda al cuerpo en la asimilación del azúcar, proteínas y grasas. La dosis diaria necesaria de cromo (+3), va de 0,05 mg a 0,20 mg, la ausencia de éste, provoca pérdida de peso, retardo en el crecimiento, alteraciones del sistema nervioso y tendencia a la diabetes. Es pública y notoria la promoción televisiva y por distintos medios escritos de productos con contenido de cromo trivalente para lograr una mejor forma física.

Los efectos del cromo (+3) y del cromo (+6), están perfectamente diferenciados por el United States Department of Health & Human Services (USA) quienes indican a modo de ejemplo que respirar aire con niveles de cromo, Cr^{+6} de 0,002 mg/m³ en forma continuamente expuesta provocarían perforaciones en el tabique nasal con pérdidas de sangre, úlceras o asma; iguales o mayores niveles de (cromo +3), no causan trastorno alguno. Lo mismo ocurre con la ingestión de (cromo +6), el que provoca trastornos y úlceras estomacales, convulsiones, daños al hígado y riñón; o úlceras en la piel si el contacto es externo.

Toda esta fenomenología se produce debido a que el cromo hexavalente en caso de ser asimilado por humanos busca siempre su forma estable cromo +3 (Cr^{+3}). Estas reacciones que lo llevan de la forma (+6) a (+3) generan el consiguiente perjuicio para la salud por cuanto se producen a nivel intracelular degenerando en tumor ulceroso (cáncer).

La OMS (Organización Mundial de la Salud), establece el NMP de cromo hexavalente en el agua potable; 0,05 ppm Cr^{+6} .

Deben entonces diferenciarse las determinaciones de (Cr^{+3}) y (Cr^{+6}) y no tomarlos

como una sola unidad, por cuanto es abismal el grado del efecto producido tanto en la salud humana, como en el medio ambiente de uno u otro estado de valencia; siendo esta diferenciación fundamental a la hora de fijar límites de emisión, volcamiento y disposición para los residuos gaseosos, líquidos y sólidos. Existen valores de límites ocupacionales para el cromo hexavalente;

· Valor Techo: 1 ug/m^3 (NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health, USA).

Valor Techo: es un valor que nunca debe ser sobrepasado durante la jornada de trabajo.

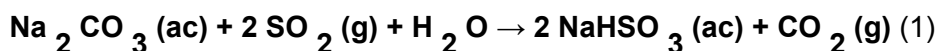
1.3 AGENTES REDUCTORES Y NEUTRALIZANTES

En las reacciones químicas que se presentan en las etapas de reducción y neutralización del cromo Cr^{+6} , son imprescindibles la presencia del agente reductor y neutralizante, para desarrollar el cambio del estado de valencia de +6 a +3 y su consecuente precipitación del cromo en un compuesto químico, dando como resultado final la mitigación o eliminación del cromo en la solución final. De acuerdo a estos detalles presentamos algunos agentes reductores y neutralizantes considerados para la aplicación en este estudio.

1.3.1 Agentes Reductores:

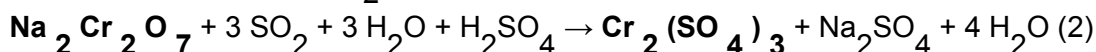
Dióxido de Azufre (SO_2), o cualquiera de sus derivados como el Bisulfito de Sodio (NaHSO_3), Sulfito de Sodio (Na_2SO_3), Ácido Sulfuroso (H_2SO_3) u otros similares, como reductor de los compuestos hexavalentes de cromo.

La elaboración del Bisulfito de Sodio, procede del SO_2 obtenido de la tostación de los sulfuros, que se capta en tanques de soluciones de carbonato de sodio al 10 % para obtener la nueva solución de bisulfito de sodio y desprendiendo el CO_2 en forma de gas, así como se muestra en la siguiente reacción química:

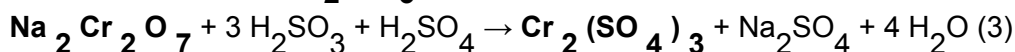


De modo que la reacción química de reducción se realiza de la siguiente forma para cada una de ellas:

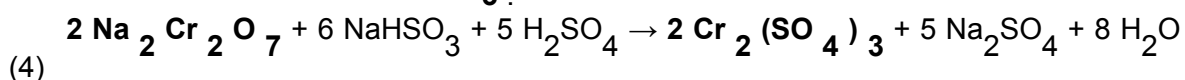
- Con dióxido de azufre SO_2 (gas):



- Con ácido sulfuroso H_2SO_3 :



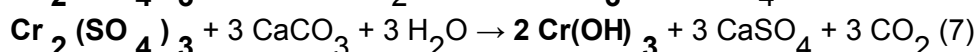
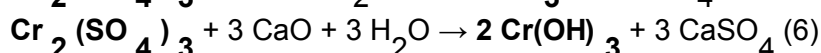
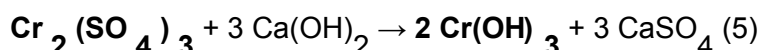
-Con bisulfito de sodio, NaHSO_3 :



En estas reacciones el Cr^{+6} presente en el $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ se reduce a Cr^{+3} y se combina con el radical sulfato para formar el sulfato crómico $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ que es soluble en soluciones ácidas y débilmente alcalinas; como contraparte ocurre la oxidación a sulfato de los radicales sulfito y bisulfito. Por ello la reacción indicada requiere de la presencia del ácido sulfúrico para garantizar la reducción y mostrar un pH final (3,0 – 3,5).

1.3.2 Agentes Neutralizantes.

La reacción de neutralización se logra mediante la adición de un agente neutralizador que puede ser como; Óxido de calcio, (CaO), Hidróxido de Calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Carbonato de Calcio (CaCO_3), Hidróxido de Sodio (NaOH), Carbonato de Sodio (Na_2CO_3) u otro agente alcalino. La precipitación ocurre desde $\text{pH} = 7,5$; pero es completa cuando alcanza un $\text{pH} = 10,0$ y ocurre de acuerdo a la siguiente reacción:



Los precipitados $\text{Cr}(\text{OH})_3$ obtenidos son sedimentados mediante la adición de polímeros que flocula las partículas finas y permiten que la velocidad de sedimentación aumente, dando lugar a la separación de la fase líquida y sólida por decantación o filtración.

Los otros productos obtenidos de las reacciones de reducción y precipitación, Na_2SO_4 y el CaSO_4 , no son contaminantes perjudiciales y no afectan la calidad ambiental del efluente final.

1.4 FLOTACIÓN CONVENCIONAL, Polimetálicos, Cu-Pb-Zn.

El método ampliamente usado para el tratamiento de cantidades económicas de minerales de cobre, plomo y zinc, después de las etapas de Chancado y Molienda consiste en realizar una Flotación Bulk, la flotación bulk es llevada a cabo en un circuito alcalino, usualmente a un pH de 7,5 – 9,5; la cal en conjunto con los depresores, tal como el cianuro o sulfato de zinc, es adicionado a los molinos y al circuito bulk, obteniendo el concentrado bulk de Cu-Pb y como relave bulk se deprime al zinc juntamente con la piritita y gangas, ambos productos se tratan en circuitos separados. Luego del relave bulk se recupera el Zn que es activado y flotado a pH alcalino, en este punto se genera el relave final.

El concentrado bulk prosigue el proceso de separación que es tratado por depresión tanto del cobre o del plomo para producir concentrados individuales.

La elección y la dosificación del colector usado para la flotación bulk es crítica no

solo para la etapa de flotación sino también para la siguiente separación. Los xantatos son comúnmente usados los cuales dan buena selectividad en la flotación de la galena y calcopirita, usualmente cantidades pequeñas (0,02-0,06 kg/tm) son usadas, pero el exceso de la misma dificultará la separación cobre-plomo. Ver figura 3 (anexos).

1.4.1 Separación de Cobre-Plomo del concentrado Bulk.

El proceso de Separación de Cu-Pb, se basa en la depresión de uno de ellos y la flotación del otro. Es preferible flotar el mineral que tenga menos abundancia y consideramos que la depresión del mineral de plomo es usualmente llevada a cabo cuando el ratio de Pb a Cu en el concentrado bulk es mayor que la unidad.

Ratio Pb / Cu mayor que 1 (Pb/Cu >1)

Y cuando el Ratio de Pb a Cu en el concentrado bulk es menor que la unidad, entonces el mineral a deprimir es el cobre.

Ratio Pb / Cu menor que 1 (Pb/ Cu <1)

La selección de la separación del mineral a flotar definirá el tipo del reactivo depresor a emplear. La depresión de la galena es llevada a cabo usando Dicromato de Sodio, Dióxido de Sulfuro o Almidón en varias combinaciones, mientras que los minerales de cobre son deprimidos con Cianuro o complejos de Cianuro de zinc. En ambos casos presentarán impactos ambientales por la contaminación que se genera en la emisión de los efluentes finales de las plantas concentradoras.

El proceso de depresión de un mineral que ha sido flotado previamente es un proceso de desorción, en el cual el agente depresor desorbe, lixivia o lava el colector adsorbido en este caso es para el mineral de plomo durante el acondicionamiento. Como consecuencia de ello la solución se enriquece notablemente con el colector desorbido y una parte importante del mismo se adsorbe sobre minerales de cobre; este exceso crea entonces una intensa floculación de las partículas finas que perjudica la selectividad del proceso de separación. Por tanto el exceso de los depresores afectará tanto en el incremento de la contaminación y en la eficiencia de la flotación subsiguiente.

1.4.2 Origen de la contaminación por cromo.

El dicromato de sodio, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ es el depresor del Plomo más difundido en nuestro país por los resultados satisfactorios que arrojan en las leyes y recuperaciones de cada concentrado. En este punto es donde inicia el uso del cromo que, en consecuencia, genera la contaminación de los ríos, al ser emitidos en los efluentes líquidos finales de las plantas concentradoras.

Aunque la cantidad de dicromato de sodio, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ usado es aparentemente poco en relación con la cabeza del mineral (0,01-0,02 kg/tm de mineral), varía con relación al concentrado de la flotación bulk y se aprecia un consumo de hasta (2,5 kg/tm concentrado bulk). Los iones cromato, $\text{CrO}_4^{=}$ formados al ser emitidos en los efluentes causarán la contaminación ambiental en los ríos. Debido a esto, otros métodos de

depresión son algunas veces preferidos, pero dependen de la efectividad de la separación, ver figura 4 (anexos).

En tabla N° 3, se muestra algunos reportes de cromo, Cr^{+6} , que son emitidos en los efluentes salientes del circuito de Filtración de los concentrados de Cobre y Plomo, pertenecientes a algunas plantas concentradoras que emplean el dicromato de sodio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) en nuestro medio para la separación del concentrado de cobre:

Tabla N° 3, Concentración de cromo en los efluentes de planta de algunas mineras.

Empresas Mineras	* Cr^{+6} , (mg/l)
**Raura	2,8
Minera Casapalca	130,0
Milpo	34,5
Chungar	60,2
Huarón	15,0
Atacocha	54,8
Colquisiri	21,0
Julcani	17,8

* Muestras analizadas en el laboratorio químico de Consulcont

** Muestra recibida después de un tratamiento interno en Raura.

1.5 OTRAS TÉCNICAS PARA EL TRATAMIENTO DEL Cr^{+6}

Como antecedentes para el tratamiento de efluentes mineros con este tipo de problema ambiental, se presenta otras técnicas de tratamiento ya ejecutadas, presentando otras alternativas de estudio que dan solución y en las que emplean diferentes reactivos químicos para eliminar el cromo hexavalente, Cr^{+6} , y son detallados en los siguientes puntos:

1.5.1 Cloruro de Bario, BaCl_2 .

El cloruro de bario actúa como agente precipitante del cromo Cr^{+6} . Esta técnica se efectúa en medio ácido, obteniendo por esta reacción la precipitación de cristales de cromato de bario, los cuales tienen aplicación en la elaboración de pigmentos. De esta forma la solución final presentará concentraciones despreciables de cromo. El tratamiento con este reactivo exige desventajas económicas por el alto costo del cloruro de bario, y se representa en la siguiente reacción química:

Na_2CrO_4	+	BaCl_2	$\rightarrow$	BaCrO_4	+	2NaCl	(8)
161,9		208,3		253,3		58,5	

Mediante el siguiente cálculo a partir de la reacción química se muestra el consumo de este reactivo, para tratar una solución de cromato de sodio; (1 000,0 ppm Cr^{+6}).

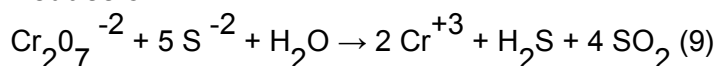
	Na_2CrO_4		BaCl_2
V, litro	1,0		
W, g	3,1		4,01
	Ratio (Consumo)		g/l ó kg/m ³
	$\text{BaCl}_2/\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$		4,01

Por estequiometría; para tratar 1,0 g de cromo, en una solución de (1 000,0 ppm Cr) se requiere 4,01 g de BaCl_2 , ó (4,01 g/l – kg/m³) y considerando el costo elevado del BaCl_2 (61,0 US\$/kg), reportaría un costo por consumo de; 245,0 US\$/m³ de solución tratada, este resultado final hace de esta técnica antieconómica.

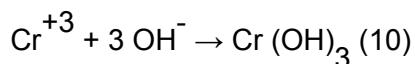
1.5.2 Sulfuro de Sodio, Na_2S .

Es un reactivo de características reductoras, químicamente reacciona con la solución de cromo permitiendo que el Cr^{+6} sea reducido a Cr^{+3} y posteriormente con la adición de algún agente neutralizante desplazará al cromo Cr^{+3} para formar el hidróxido crómico, eliminando de esta forma el cromo en la solución final. En este tratamiento se manifiesta las siguientes reacciones químicas:

Reducción:



Neutralización:



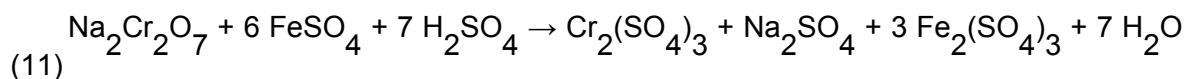
Esta técnica, genera gases tóxicos como son: el H_2S y el SO_2 , complicando de esta forma el tratamiento, exigiendo un tratamiento adicional, para el control ambiental.

1.5.3 Sulfato Ferroso, FeSO_4 .

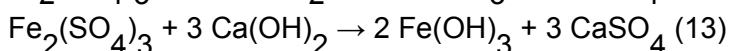
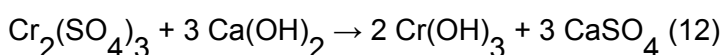
Es otro agente altamente reductor y para esta técnica el agente se emplea en forma de solución con una concentración que depende de su fuente, se mezcla con el efluente que contiene dicromato para reaccionar químicamente. El cromo Cr^{+6} se reduce a cromo Cr^{+3} facilitando así la precipitación subsiguiente, el ion ferroso, Fe^{+2} se oxida a férrico,

Fe^{+3} y posteriormente con la adición de un agente neutralizante precipitarán los hidróxidos formados. Las reacciones químicas se detallan a continuación:

Reducción:



Neutralización:



En este caso también se produce la precipitación del hidróxido férrico, que se inicia desde $\text{pH} = 4,0$ y culmina a aproximadamente $\text{pH} = 9,5$. Ello genera un gran volumen de precipitado que contamina la pureza del precipitado de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ obtenido a mayor pH .

El precipitado de hidróxido férrico $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y de hidróxido crómico $\text{Cr}(\text{OH})_3$ obtenido, se flocula con polímeros para acelerar la sedimentación, y se separa del líquido por decantación o filtración.

Los procedimientos descritos de esta técnica se muestran en la figura 5 (anexos).

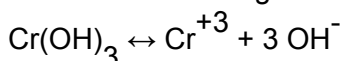
Estas técnicas, sirvieron como referencias para iniciar el tratamiento de soluciones con contenidos de cromo, mediante el uso del bisulfito de sodio líquido (NaHSO_3), agente altamente reductor y la cal que presentan ventajas técnicas en su proceso.

1.6 INSOLUBILIDAD DEL HIDRÓXIDO DE CROMO, $\text{Cr}(\text{OH})_3$

Es importante detallar las propiedades del hidróxido crómico, porque es el producto final de la técnica y el que se va disponer a un almacenamiento, garantizando que no presentará problemas ambientales en el futuro, como es el caso de la posibilidad de la solubilización del hidróxido crómico, este compuesto tiene comportamientos insolubles, debido a su valor despreciable de solubilidad el cual se describe a partir del producto de solubilidad.

Experimentalmente se comprueba que para los electrólitos escasamente solubles (solubilidad menor que $0,01 \text{ mol/l}$) el Producto de Solubilidad es constante para cada temperatura.

Cuando se agita en agua un exceso de un electrolito escasamente soluble, por ejemplo, Hidróxido de Cromo, éste se disuelve hasta obtenerse una solución saturada, o lo que es lo mismo el siguiente equilibrio:



La velocidad de disociación, " V_d " depende sólo de la temperatura, y para cada temperatura

$$V_d = k_d$$

K_d = constante.

La velocidad de formación (reacción inversa) es proporcional a las concentraciones de las sustancias reaccionantes, por lo que para cada temperatura.

$$V_f = k_f [Cr^{+3}] * [OH^-]^3$$

K_f = constante

En el equilibrio ambas velocidades son iguales, es decir: $V_d = V_f$, y a partir de esto se obtiene la constante de equilibrio, que por la ley de la Acción de las Masas se convertirá en el Producto de solubilidad, K_{ps} . por lo tanto:

$$K_{ps} = \frac{K_f}{K_d} = (Cr^{+3}) * (OH)^3 \quad (14)$$

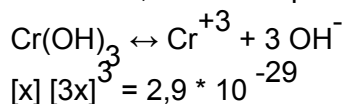
En realidad el Producto de solubilidad tiene en cuenta las "actividades" de los iones; cuando nos referimos a electrólitos escasamente solubles, dichas "actividades" pueden ser reemplazadas por la "concentración" de los mismos, puesto que la relación que los vincula es:

Factor de actividad (f) * concentración = actividad

En este caso, $f = 1$

El Producto de solubilidad K_{ps} del hidróxido de cromo a 20°C; tiene un valor $S = 2,9 * 10^{-29}$ moles/litro.

A partir de este valor se determina las concentraciones de los productos ionizados, cada mol de hidróxido de cromo al ionizarse produce un mol del ión cromo y tres moles del ion oxidrilo, como se aprecia en la reacción siguiente:



Sustituyendo estos valores en la expresión del producto de solubilidad y despejando "x" obtenemos:

$$x = 3,22 * 10^{-8} \text{ moles/litro.}$$

$$3,22 * 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{l}} * 103 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 3,31 * 10^{-6} \frac{\text{g}}{\text{l}}$$

Este valor indica que la solubilidad del Hidróxido de Cromo es 3,31 µg/l de solución (microgramo por litro). Esta demostración de las solubilidades a través del desarrollo teórico precedente, indica que la solubilidad del cromo trivalente al estado de hidróxido y en un medio neutro es despreciable. Este valor es menor aún, si el medio fuera débilmente alcalino debido al efecto de ión común.

1.7 COMPORTAMIENTO DEL Cr^{+3} , ANTE AGENTES OXIDANTES

Como producto final de la transformación del Cr^{+6} a Cr^{+3} en forma de hidróxido puntualizamos que no tiene efectos posteriores de oxidación, lo cual permitiría evitar la contaminación ambiental. De esta forma describimos el comportamiento del Cr^{+3} frente a agentes oxidantes y en especial con el efecto del oxígeno del aire.

1.7.1 Posibilidad de oxidación del Cr^{+3} a Cr^{+6} .

Luego de su disposición en un almacenamiento controlado, evaluamos la posibilidad de oxidación del Cr^{+3} .

Potenciales de oxidación reducción.-

Una reacción reversible de oxidación reducción, puede ser representada de la siguiente forma:

Oxidante Reductor - n E E: electrones

El potencial electroquímico que adquiere un electrodo inerte, cuando se lo sumerge en una solución que contiene al oxidante y al reductor, está dado por la expresión:

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} * \ln\left(\frac{a_{OXID}}{a_{RED}}\right) \quad (15)$$

Donde:

E: Potencial del electrodo a una determinada temperatura

E^o : Potencial normal de oxidación

n : Número de electrones que gana el oxidante al ser reducido

a : Actividades del oxidante y reductor, las cuales pueden ser reemplazadas por las concentraciones respectivas

T : Temperatura

Sustituyendo R y F por sus valores y pasando de logaritmo natural a decimal, para una temperatura de 25°C se tiene:

$$E(25^{\circ}C) = E^o + \frac{0,0591}{n} * \log\left\{\frac{(oxid)}{(red)}\right\} \quad (16)$$

Cuando las concentraciones del oxidante y el reductor son iguales, el resultado del

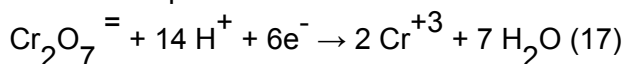
logaritmo es cero, motivo por el cual el Potencial que adquiere el electrodo es igual al Potencial Normal. Éste es un valor específico y tabulado que resulta de sumergir el electrodo de un metal en una solución de sus propios iones, cuando la concentración del ión respectivo vale 1 (ión gramo por litro).

Estos valores de potenciales normales, E^o , están tabulados en las tablas de la Serie Electroquímica de los Elementos.

$$E = \frac{0,0591}{n} * \log c + E^o$$

$$\text{cuando } c = 1 ; E = E^o$$

Analizamos particularmente la reacción de óxido/reducción del Cromo.



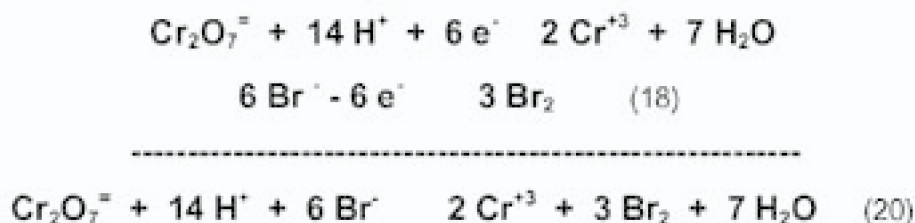
$$E = E^o + \frac{0,0591}{6} * \log \left\{ \frac{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{=2}) * (\text{H}^+)^{14}}{(\text{Cr}^{+3})^2} \right\} \quad (18)$$

Esto puede escribirse:

$$E = E^o + \frac{0,0591}{6} * \log \left\{ \frac{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{=2})}{(\text{Cr}^{+3})^2} \right\} + \frac{0,0591}{6} * \log(\text{H})^{14} \quad (19)$$

La última reacción, pone de manifiesto la influencia de la variación de la relación $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{=2}] / [\text{Cr}^{+3}]^2$ a una concentración constante de ión hidrógeno, o bien la influencia de la variación del ión hidrógeno manteniendo constantes las demás variables.

Ahora juntando esta reacción de reducción ion dicromato con la oxidación del ión Bromuro, se determinará:



La constante de equilibrio, K y está dada por:

$$K = \left[\frac{(\text{Br}_2)^3 * (\text{Cr}^{+3})^2}{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{=2}) * (\text{Br}^-)^6 * (\text{H}^+)^{14}} \right] \quad (21)$$

Cuando la reacción está en equilibrio, la fuerza electromotriz será igual a cero; es decir los potenciales de ambos electrodos serán iguales.

$$E'(Cr_2O_7^{-2}, Cr^{+3}) + \frac{0,0591}{6} \log \left[\frac{(Cr_2O_7^{-2})(H^{+})^{14}}{Cr^{+3}} \right] = E'(Br_2, Br^{-}) + \frac{0,0591}{6} \log \left[\frac{(Br_2)^3}{(Br^{-})^6} \right]$$

(22)

Reemplazando valores en los E° del sistema cromato/cromo y del bromuro/bromo y despejando obtenemos:

$$(1,36 - 1,07) * \frac{6}{0,0591} = \log \left[\frac{(Br_2)^3 (Cr^{+3})^2}{(Br^{-})^6 (Cr_2O_7^{-2})(H^{+})^{14}} \right]$$

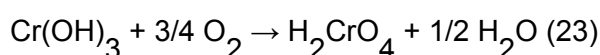
Llamando k al valor entre llaves

$$29,5 = \log k; k = 3,16 * 10^{29}$$

Este valor tan elevado de "k" cuando se llega al equilibrio de la reacción, demuestra que el denominador es infinitamente más chico que el numerador. Esto indica que comparando un oxidante fuerte tal el caso del cromo hexavalente, con otro oxidante como el bromo también fuerte, la reacción de equilibrio culmina con todo el cromo al estado trivalente lo que demuestra su gran estabilidad en este estado de valencia.

Al igual que lo planteado para el Bromo, plantearemos la misma ecuación para el Oxígeno del aire, por ser éste el único oxidante que en condiciones normales podría estar en contacto con el cromo trivalente residual dispuesto convenientemente sobre un terreno debidamente acondicionado. Lo plantearemos en un medio tal cual se encontraría en la realidad, es decir hidróxido de cromo húmedo en contacto con el aire.

Reacción hipotética:



$$E_1 + \frac{0,0591}{3} \log \left[\frac{(H_2CrO_4)(H^{+})^7}{(Cr^{+3})} \right] = E_2 + \frac{0,0591}{3} \log \left[\frac{O_2^{0,75}}{(OH^{-})^3} \right]$$

(24)

Reemplazando E_1 y E_2 por sus respectivos valores y reagrupando nos queda:

$$(1,20 - 0,40) * \frac{3}{0,0591} = \log \left[\frac{(O_2)^{0,75} (Cr^{+3})}{(OH^{-})^3 (H_2CrO_4)(H^{+})^7} \right]$$

Resolviendo esta igualdad y hallando el antilogaritmo de la expresión indicada, llegamos a:

$$\left[\frac{(O_2)^{0,75} (Cr^{+3})}{(OH^-)^3 (H_2CrO_4) (H^+)^7} \right] = 2 * 10^{-40}$$

(25)

El elevado valor de esta igualdad, indica que el equilibrio electroquímico de esta reacción se produce cuando la concentración de cromo "hexavalente" es $2 * 10^{-40}$ millones de veces menor que la de cromo "trivalente". Esta igualdad matemática nos indica prácticamente la imposibilidad de la reacción de oxidación del ión cromo trivalente a hexavalente a expensas del aire.

CAPÍTULO II. DESCRIPCIÓN DEL ESTUDIO

2.1 INTRODUCCION.-

En este capítulo se sustenta la eliminación del problema ambiental generado por la contaminación del cromo, Cr^{+6} en los efluentes mineros (provenientes del circuito de separación de Cu-Pb de una planta de beneficio de minerales) por el tratamiento con bisulfito de sodio líquido. Y a través de ello se manifiesta las características químicas apropiadas para la reducción del Cr^{+6} a Cr^{+3} , y la posterior precipitación obteniendo un producto no perjudicial.

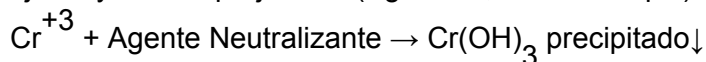
A continuación se detalla los pasos del trabajo experimental:

1.Preparación de la solución sintética, la muestra a tratar en este estudio es una solución preparada llevada a una alta concentración de 1 000,0 ppm Cr^{+6} , (medición de pH, conductividad eléctrica uS, otros).

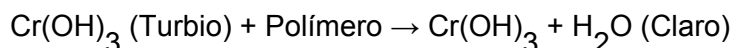
2.Reducción, En esta etapa se inicia el tratamiento de la solución de cromo, por adición del catalizador y el agente reductor para el Cr^{+6} , proceso de la reacción química de reducción (Agitación, control de pH,)



3. Neutralización, En esta etapa es donde se adiciona el agente neutralizante, el Cr^{+3} precipitará formando un producto de características insolubles, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ el cuales manejable y menos perjudicial (Agitación, Control de pH).



4. Sedimentación, Finalmente a la solución neutralizada se adiciona un polímero para la aceleración de la sedimentación (Agitación, control de turbidez)



5. Pruebas Experimentales, Para la determinación de la Cinética Química, en la reducción y neutralización, Diseño Experimental para la optimización del tratamiento del cromo en solución.

6. Ensayos, Análisis Químico para las diversas pruebas del estudio.

2.2 TEORÍA Y PRÁCTICA DEL PROCESO DE ELIMINACIÓN DEL CONTAMINANTE CROMO, Cr^{+6}

El presente estudio es un "Procedimiento para el Control de la Contaminación de efluentes mineros que contienen cromo disuelto, Cr^{+6} , mediante las etapas de Reducción-Neutralización-Sedimentación".

El cromo disuelto en los efluentes mineros e industriales se encuentra en la forma hexavalente (Cr^{+6}) que es un estado altamente oxidado. Con esta valencia el cromo se presenta como ion cromato (CrO_4^{-2}) y como ion dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$), la abundancia relativa de una u otra en estas formas depende del pH del efluente. El ion dicromato prevalece por debajo de $\text{pH} = 7$ y se transforma a ion cromato por encima de este valor; ambos son muy estables dentro de esos rangos de pH.

Para el desarrollo del tratamiento se preparó la solución sintética de dicromato de sodio de alta concentración 1 200,0 ppm Cr^{+6} , el pH de esta solución indicaba un valor de 4,6; evidenciando su color anaranjado característico del dicromato, luego se elevó el pH a 8,5 con la cal para la simulación con los efluentes de planta que se encuentra en este ambiente, se muestra el cambio de color a amarillo, mostrando la característica del cromato. La Reducción del Cr^{+6} se presenta por la reacción química de la solución con el bisulfito de sodio, NaHSO_3 con previa adición del H_2SO_4 , reduciendo de esta forma a Cr^{+3} , por ende se encuentra preparada para la siguiente etapa.

Luego en la neutralización se obtiene el hidróxido crómico, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, que se forma al elevar el pH (la solución anterior, reducción) con el agente neutralizante, en esta etapa se manifiesta la precipitación del $\text{Cr}(\text{OH})_3$ y que finalmente con la adición de un agente floculador se obtiene la separación sólido – líquido, para la obtención de una solución clara, carente de este contaminante, por consiguiente esta técnica puede aplicarse para eliminar el cromo disuelto de los efluentes mineros e industriales.

Las características principales de este trabajo de investigación son; el uso de un reactivo para llevar a cabo el proceso de reducción de Cr^{+6} a Cr^{+3} , la obtención del precipitado de hidróxido crómico y la separación sólido-líquido en la etapa final. Obteniendo finalmente una solución de concentración muy baja de cromo, inferiores al NMP (1,0 ppm Cr).

2.2.1 Efluentes del Circuito de Filtración de los concentrados de Cobre y Plomo.

En el Circuito de Separación Cu-Pb, generalmente es empleado el dicromato de sodio como agente depresor de los sulfuros de Pb; la dosificación empleada está en el orden de 2 a 3 kg/tm concentrado bulk y en consecuencia la fase líquida de la pulpa de flotación reporta concentraciones de cromo entre 30 y 340 mg/l. Por lo tanto la concentración de cromo en el efluente final de la Planta Concentradora depende fundamentalmente de la dilución tratada en el circuito de flotación. En la Tabla 4, podemos observar las relaciones que existe en el reporte de las concentraciones de cromo, está elaborada en función a las diluciones de las pulpas tratadas en la flotación, para un consumo promedio del dicromato de sodio ($D=L/S$: Peso de Líquido/Peso de Sólido).

Tabla N° 4. Concentración de Cromo en el Efluente de un Circuito de Separación Cu-Pb, en una planta concentradora convencional (en función de la Dilución de la Pulpa). (Dosificación promedio de dicromato de sodio: 2,5 kg $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ / tm Bulk)

Tn Bulk	Bulk, Pulpa		$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		Cr
	% Sólidos	L/S	kg	mg/l	mg/l
3	3	32,3	7,5	77	31
4	4	24,0	10,0	104	41
5	5	19,0	12,5	132	52
10	10	9,0	25,0	278	110
15	15	5,7	37,5	441	175
20	20	4,0	50,0	625	248
25	25	3,0	62,5	833	331
30	30	2,3	75,0	1 071,0	425
35	35	1,9	87,5	1 346,0	534

L/S = Dilución de la pulpa, en peso.

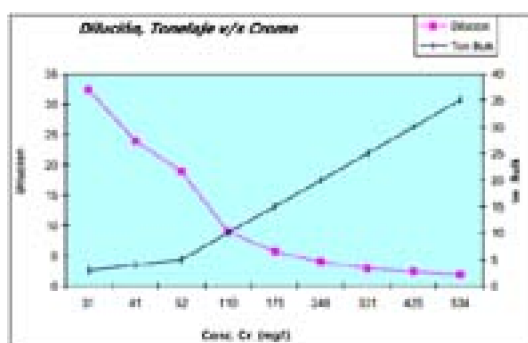


Figura 6. Concentración del cromo en función del tonelaje y dilución de pulpa.

El Nivel Máximo Permissible, NMP, establecido por la entidad competente (Ver tabla 1) para efluentes mineros que contienen iones cromo, Cr es; 1,0 mg/l, por lo tanto la concentración actual en las plantas de procesamiento que emplean el dicromato de sodio, supera ampliamente este valor por consiguiente es necesario un tratamiento urgente para reducir la concentración del cromo y cumplir de esta forma con las leyes estipuladas.

En ocasiones el efluente del circuito de separación se mezcla con la pulpa del relave general de la Planta que tiene un caudal de 5 a 10 veces mayor, para así reducir la concentración de cromo finalmente descargada al medio receptor. En tales casos las concentraciones de cromo se reducen al rango de 10 – 30 mg/l, pero sin cumplir con el estándar del NMP para el cromo que exigen las leyes vigentes.

El efluente que contiene cromo se obtiene generalmente, como una solución con un contenido bajo o insignificante de sólidos en suspensión debido a que provienen del circuito de Espesamiento y Filtración para la obtención de ambos productos; concentrado de Cu y concentrado de Pb.

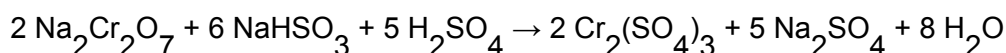
En la actualidad, existen diversas operaciones mineras que emplean dicromato de sodio para la separación Cu-Pb, sin embargo, muy pocas aplican alguna técnica para evitar la contaminación de ésta.

2.2.2 Etapas del Tratamiento.

Las soluciones tratadas provenientes del proceso de flotación contienen iones Cr^{+6} que se encuentran con un pH de 7,5 a 8,5; entonces este factor permite que el cromo se encuentre en medio del radical cromato ($\text{CrO}_4^{=}$). De esta forma el tratamiento y eliminación de este elemento contaminante se desarrolla en las siguientes etapas, empleando los reactivos definidos en este estudio:

2.2.2.1 Primera Etapa: Reducción del Cr^{+6} a Cr^{+3} .

La primera reacción de este proceso es la REDUCCIÓN, el Cr^{+6} es reducido a su estado de valencia Cr^{+3} , generado por el bisulfito de sodio. El cambio de estado de valencia se presenta por la reacción química del poder reductor del NaHSO_3 en un medio ácido por adición del H_2SO_4 , aprovechado para facilitar la reacción.

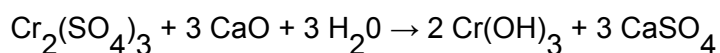


De los derivados del azufre se optó por el bisulfito de sodio NaHSO_3 , por su disponibilidad en el mercado nacional en las dos formas (sólido y líquido). Para el caso de estas pruebas se emplearon el bisulfito de sodio líquido fabricado en DOE RUN Company (Fundición de la Oroya).

Y para los casos del SO_2 y H_2SO_3 , no se consideraron porque normalmente no están disponibles en el mercado. Y para su fabricación y aplicación requerirían de estudios adicionales.

2.2.2.2 Segunda Etapa: Neutralización del Cr^{+3} .

Esta segunda reacción de NEUTRALIZACIÓN es consecutiva a la primera etapa, se presenta una reacción de doble desplazamiento químico en el cual el radical oxidrilo (OH^-) formado por la cal y el agua, desplaza al cromo Cr^{+3} que proviene de la primera reacción, obteniendo una sal de cromo en forma de hidróxido crómico, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, este precipitado que se forma es un compuesto insoluble con comportamientos químicos que permitirían a ser regenerados para otras aplicaciones.



2.2.2.3 Tercera Etapa: Sedimentación del $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

La tercera etapa de este técnica, es la SEDIMENTACIÓN, la cual se manifiesta mediante la aceleración de la velocidad de sedimentación de los sólidos suspendidos, por la acción del floculante aniónico (Superfloc A-110), en este proceso las partículas finas se floculan formando agrupaciones de mayor volumen y peso, el comportamiento fisicoquímico de estas partículas finas se desarrolla por la adherencia de unas tras otras, a través de las cargas positivas que presentan al juntarse con las cargas negativas del floculante, por lo tanto, el sedimento va tomando mayores dimensiones el cual permite que caigan por gravedad en la base del reactor y de esta forma el proceso garantiza la efectividad de la separación sólido-líquido (clarificación).



2.2.3 Insolubilidad del $\text{Cr}(\text{OH})_3$, producto no perjudicial para el medio ambiente.

Debido a la baja solubilidad del $\text{Cr}(\text{OH})_3$ que prácticamente es nula y su alta capacidad de fijación, podemos inducir que se trata de una sustancia que debidamente dispuesta sobre un terreno natural, y bien acondicionado es inocua, pues no provoca alteraciones de clase alguna al medio ambiente (detallado en la sección 1.6).

Si agregamos a este enunciado que no es práctica la oxidación del ión (Cr^{+3}) que se ha dispuesto convenientemente como hidróxido mediante la acción del oxígeno del aire, el potencial de oxidación (electroquímico) que regula el pasaje de Cr^{+6} a Cr^{+3} es de los más elevados, esto lleva a la reacción en el sentido del Cr^{+6} al Cr^{+3} (forma estable). La

reacción inversa, en condiciones de disposición normal, es imposible (detallado en la sección 1.7.1).

Por tanto, sujetos en los enunciados precedentes se observa la capacidad de reacción del Cr^{+3} con criterios excluyentes.

Estos criterios se pueden afirmar interpretando el Diagrama de Pourbaix (Eh-pH) para el cromo (anexo 5.7.1), donde se evidencia la estabilidad del $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (producto final del tratamiento), indicando que para valores de pH (6 – 14) conserva su composición estable, expresando de esta forma la insolubilidad que le caracteriza a este compuesto en este medio.

CAPÍTULO III. MARCO EXPERIMENTAL

3.1 PRUEBAS EXPERIMENTALES CON LAS VARIABLES SELECCIONADAS

3.1.1 Preparación de la solución ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ / Na_2CrO_4)

Las pruebas iniciales se realizaron en proceso batch, con la preparación de soluciones sintéticas de dicromato de sodio en diversas concentraciones, las cuales fueron proyectadas para comprobar el poder reductor del bisulfito de sodio en cada prueba, dichas concentraciones variaron desde 0,25 hasta 3,0 g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ / l de solución (gramos por litro), o también de 0,1 hasta 1,2 g Cr / l de solución, se considera estas concentraciones altas del contaminante cromo como valores extremos que se pueden presentar en diversos efluentes mineros. Algunas de las propiedades químicas de las soluciones sintéticas de dicromato y la solución de bisulfito empleadas en laboratorio se detallan en la tabla 5.

Tabla 5. Solución sintética de Dicromato de sodio (Laboratorio). Porcentaje centesimal del cromo en $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 39,7 \%$

Solución de Na_2CrO_4 / $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$						
Código	Concentración g/l		Propiedades Físicas			
	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Cr^{+6}	*pH _i	Eh _i	uS _i	Color
DR-P0	3,00	1,2	7,38	370	> 2 000,0	Amarillo
DR-P1	2,00	0,8	7,65	368	> 2 000,0	Amarillo
DR-P2	1,00	0,4	7,68	372	1 920,0	Amarillo
DR-P3	0,50	0,2	7,73	369	1 360,0	Amarillo
DR-P4	0,25	0,1	7,96	366	995,0	Amarillo

- Por el pH mostrado indica que el cromo se encuentra como cromato.
- Eh, Potencial en milivoltios, mV.
- uS, Conductividad eléctrica en micromohs por cm, uS/cm

También se muestra en la tabla 6, las características del bisulfito de sodio líquido (NaHSO_3), empleado como agente reductor para cada prueba.

Tabla 6, Características de la solución, bisulfito de sodio líquido, NaHSO_3

Concentración = 550 g/l
pH = 4,26
uS > 2 000,0
Color = Transparente

uS, Conductividad eléctrica.

3.1.2 Pruebas Iniciales

El equipo utilizado para estas reacciones fue un Agitador Mecánico (SHAKER) de movimientos rotacionales, centrípetos y adecuado para realizar pruebas múltiples y simultáneas, el cual permite utilizar reactores (matraces erlenmeyer) para volúmenes desde 150 hasta 500 cc.

Las pruebas experimentales iniciales se realizó para las cinco (5) pruebas simultáneas codificadas como: DR-P0, DR-P1, DR-P2, DR-P3, y DR-P4, llevadas a agitación constante de 250 rpm. El volumen de cada solución de dicromato a tratar fue de 150 cc más la adición de los agentes (reductor y neutralizante) con dosificaciones controladas.

En la primera etapa del tratamiento; Reducción, se agitaron por un tiempo de 20 minutos, con diversas dosificaciones de bisulfito líquido para cada prueba que oscilaban desde 4,7 hasta 16,6 ml por cada litro de solución tratada (ml NaHSO_3 / l Na_2CrO_4), proporcionales a las soluciones de cromo, los cuales permitieron evidenciar el comportamiento fisicoquímico de la reacción ocasionado por el agente reductor y apreciamos que los valores del pH, conductividad, Eh y la coloración variaron para cada

prueba, concluyendo que la reacción final fue completa, entonces si se presenta la reducción química del Cr^{+6} a Cr^{+3} , esto quiere decir que el cromo ahora se encuentra como dicromato y la solución está preparada para la siguiente etapa.

En la segunda etapa, Neutralización, la adición del agente neutralizante presentó diversas dosificaciones desde 0,4 – 4,0 g/l (g CaO por litro de solución tratada) para cada prueba, la Cal (CaO) desarrolla la reacción química para la formación del hidróxido crómico $\text{Cr}(\text{OH})_3$, alterando de esta forma el pH y cambiando el ambiente ácido de la primera etapa de reducción a un ambiente alcalino, esta segunda etapa también se controló con una agitación de 250 rpm, en un tiempo de 10 minutos, en este punto es notable la precipitación del nuevo producto obtenido, mostrando una sedimentación lenta y a razón de esta utilizamos un floculante aniónico, Superfloc A-110, el cual aceleró la sedimentación del precipitado desarrollando de esta forma la separación sólido-líquido y obteniendo así una solución final (transparente, clara y sin turbidez), quiere decir que ha sido posible la eliminación del cromo. Los parámetros controlados y resultados obtenidos para cada prueba en las diversas etapas se muestran en la tabla 7.

En esta serie de pruebas iniciales, la presencia del cromo se controló por la coloración de las soluciones en las diversas etapas de las reacciones. La característica principal de este elemento contaminante en soluciones líquidas es su color, ya sea en forma de cromato o dicromato. De ello concluimos que los resultados alcanzados han sido óptimos, debido a las dosificaciones adicionadas en cada prueba, también fueron notorias la claridad y la transparencia de las soluciones finales de cada prueba; por lo tanto, estas coloraciones nos garantizan la disminución y eliminación del contaminante cromo de las aguas tratadas.

Estos resultados nos permitieron pasar a una segunda fase para optimizar esta técnica de tratamiento; también, concluimos que es necesario emplear un modificador ácido en la reducción, para que pueda disminuir el pH rápidamente y asegurar que la reducción sea completa.

Para la nueva serie de pruebas a realizar se preparó una solución de dicromato de 1 000,0 ppm de cromo, esta concentración en exceso la consideramos por los reportes que se emiten de los efluentes de planta (100 – 300 mg/l Cr). En la tabla 4 de la sección 2.2.1 mostramos un resumen detallado de las concentraciones de cromo que se reportaría en un circuito de flotación convencional, las altas concentraciones de cromo en los efluentes deriva de las proporciones del consumo del dicromato con respecto al tonelaje de concentrado bulk a tratar, a mayor tonelaje de mineral tratado el consumo de éste aumentará, dependiendo también del porcentaje de sólidos en el cual se lleva a acabo la flotación. Estas pruebas, a la vez, sirvieron como punto de partida para la prueba matriz (Prueba estándar) de la solución preparada en el tratamiento de soluciones de cromo en efluentes mineros.

Prueba	Reducción					Neutralización					Sedimentación				
	Conc. (mg/l)	pH	Agitación (rpm)	Tiempo (min)	Observaciones	Conc. (mg/l)	pH	Agitación (rpm)	Tiempo (min)	Observaciones	Conc. (mg/l)	pH	Agitación (rpm)	Tiempo (min)	Observaciones
001-001	1000	2.5	250	10	Color naranja	1000	10.5	250	10	Color verde	1000	10.5	250	10	Color verde
001-002	1000	2.5	250	10	Color naranja	1000	10.5	250	10	Color verde	1000	10.5	250	10	Color verde
001-003	1000	2.5	250	10	Color naranja	1000	10.5	250	10	Color verde	1000	10.5	250	10	Color verde
001-004	1000	2.5	250	10	Color naranja	1000	10.5	250	10	Color verde	1000	10.5	250	10	Color verde
001-005	1000	2.5	250	10	Color naranja	1000	10.5	250	10	Color verde	1000	10.5	250	10	Color verde
001-006	1000	2.5	250	10	Color naranja	1000	10.5	250	10	Color verde	1000	10.5	250	10	Color verde
001-007	1000	2.5	250	10	Color naranja	1000	10.5	250	10	Color verde	1000	10.5	250	10	Color verde
001-008	1000	2.5	250	10	Color naranja	1000	10.5	250	10	Color verde	1000	10.5	250	10	Color verde
001-009	1000	2.5	250	10	Color naranja	1000	10.5	250	10	Color verde	1000	10.5	250	10	Color verde
001-010	1000	2.5	250	10	Color naranja	1000	10.5	250	10	Color verde	1000	10.5	250	10	Color verde

Tabla 7. Parámetros controlados en las pruebas iniciales, Tratamiento del contaminante

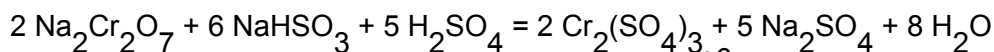
Cromo en efluentes

3.1.3 Marcha para la preparación de la solución sintética

- Pesar 3,0 g de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y adicionar sobre 1 litro de H_2O destilada. ($1,2 \text{ g/l Cr}^{+6}$)
- Disolver con la ayuda de un agitador magnético.
- Medir pH, Conductividad eléctrica (uS), con instrumentos.
- Adicionar 0,68 g CaO para elevar pH a 8,5 y notar el cambio de la coloración del Na_2CrO_4 .
- Luego filtrar la solución para el respectivo tratamiento.
- A partir de ella obtener soluciones por dilución de concentraciones; 2,0; 1,0; 0,5 y 0,25 g/l Na_2CrO_4 ó preparar éstas según los pasos anteriores.

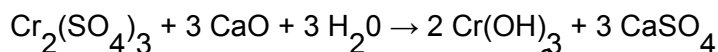
3.2 ESTEQUIOMETRÍA DE LA REDUCCIÓN Y NEUTRALIZACIÓN

En la primera etapa de la técnica REDUCCION, se presenta la siguiente reacción química:



Para reducir dos moles de dicromato de sodio (Cr^{+6}) es necesario adicionar seis moles de bisulfito de sodio, el que permitirá cambiar la estructura molecular en el que se encuentra el cromo y a la vez este gana $+3e^-$ (electrones) para convertirse en cromo Cr^{+3} . Los cálculos estequiométricos para este experimento realizado se observan en la tabla 8 (anexos).

En la segunda etapa de la técnica, la NEUTRALIZACIÓN presenta la siguiente reacción:



El elemento a tratar es el cromo Cr^{+3} , pero se encuentra en forma de sulfato crómico, obtenido de la reducción, en la reacción se aprecia que para un mol de sulfato crómico se requiere 3 moles de óxido de calcio para obtener el producto final, hidróxido crómico. El cálculo estequiométrico para el experimento realizado se muestra en la tabla 9 (anexos).

3.3 ADICIÓN DEL MODIFICADOR DE pH

Para acelerar la reducción del Cr^{+6} y permitir que la reducción se realice en un ambiente ácido, se añadió el H_2SO_4 , al 25% (v/v) obteniendo una dosificación de 1,33 ml H_2SO_4 por 1 litro de solución tratada, cantidad que permitió llegar a un pH <2,0 - 3,0>; de este modo, se transformó el radical cromato ($\text{Cr}_2\text{O}_4^{-2}$) a dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$) y esto se manifiesta en el cambio de pH (< 7), esta fase característica del cromo Cr^{+6} , le permitió tomar una coloración anaranjada indicando que la solución está preparada para la etapa de reducción.

En las pruebas iniciales de la sección 4.1, no se adicionó el modificador de pH, H_2SO_4 , esto significa que se añadió directamente el bisulfito de sodio, NaHSO_3 y debido a esto las dosificaciones del agente reductor resultaron en mayores consumos; finalmente, para la optimización de esta dosificación se realizó la cinética del consumo de los reactivos empleados, partiendo de una solución matriz de 1 000,0 mg/l Cr^{+6} (1 000,0 ppm), con la adición del modificador de pH, H_2SO_4 .

3.4 CONSUMO DEL AGENTE REDUCTOR Y NEUTRALIZANTE

Se realizó la cinética de consumo para determinar la dosificación óptima de los reactivos (agente reductor y agente neutralizante) en el tratamiento del contaminante cromo.

3.4.1 Adición del agente reductor, Reducción del Cr^{+6} a Cr^{+3} .

En la prueba PCRB, se realizaron dosificaciones de bisulfito para representar la variación del consumo del bisulfito de sodio con respecto a la disminución del contaminante cromo, lo cual es el objetivo fundamental de la tesis.

La prueba se realizó en el agitador magnético que consistió en la agitación de la solución sintética de dicromato de sodio (1 000,0 ppm Cr) con la adición del agente reductor, y se controló con la ayuda de instrumentos de medición (pHmetro). El volumen empleado fue de 1 litro de solución de dicromato en un vaso de ensayo (1 litro), antes de la adición del bisulfito se añadió el H_2SO_4 (pH=2,9) preparando de esta forma la muestra para la adición del agente reductor. La agitación de la prueba fue constante a 1000 rpm, luego se añadió el bisulfito de sodio líquido (1,0 ml) cada 3 minutos y permitiendo este tiempo para la reacción de la cantidad adicionada, en cada intervalo se tomó una muestra (15 ml) para el análisis químico respectivo, el cual nos sirvió para la construcción de la gráfica y ver la variación del consumo del bisulfito de sodio con respecto al volumen de solución de dicromato tratado. En la tabla 10, se aprecia las ocho (8) adiciones de bisulfito, determinándose un consumo máximo de 8 ml de bisulfito por litro de solución de dicromato (8 ml/l), en el cual podemos apreciar que la concentración de cromo disminuyó a (0,06 ppm Cr), siendo un valor muy inferior del NMP estipulado en las normas ambientales (1,0 ppm) (Ley General de Aguas, clase III). También es notorio que para un consumo de 7 ml/l de bisulfito la concentración del cromo desciende a (0,6 ppm Cr),

indicando de esta forma la efectividad de la dosificación. En la representación gráfica de la figura 7, curva de la dosificación del bisulfito, se aprecia la variación de los parámetros controlados; la disminución de la concentración de cromo se debe al incremento del consumo de bisulfito de sodio hasta llegar al objetivo del estudio.

Tabla 10. Consumo del NaHSO_3 . CONSUMO DE BISULFITO DE SODIO. Reducción del Cr^{+6}

Parámetros	Cr, mg/l	Vol, ml
Solución tratada, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1 000,0	1 000,0
Adición H_2SO_4 (25% v/v)		1,33
pH Solución tratada = 2,9		

Código	Bisulfito, ml		*Cons.	Cr^{+6}	Tiempo
	Adición	Acum.	ml/l	mg/l	minutos
PCRB - 0	0	0	0	1 005,0	0
PCRB - 1	1	1,0	1	844,3	3
PCRB - 2	1	2,0	2	560,8	6
PCRB - 3	1	3,0	3	369,7	9
PCRB - 4	1	4,0	4	225,3	12
PCRB - 5	1	5,0	5	92,1	15
PCRB - 6	1	6,0	6	10,5	18
PCRB - 7	1	7,0	7	0,6	21
PCRB - 8	1	8,0	8	0,06	24

*Cons, Consumo de bisulfito; (ml/l ó l/m^3) – (NaHSO_3 / solución tratada).



Figura 7. Curva del Consumo del bisulfito de sodio

3.4.2 Adicción del agente neutralizante, Neutralización del Cr^{+3} .

Para obtener el consumo de la cal (neutralización) en la prueba PRPB, se realizó de forma similar a la prueba anterior PCRB, pero se inició de una solución de iones cromato ya tratada hasta la primera etapa (reducción) con previa adición del ácido sulfúrico y bisulfito de sodio, esto significa que habiendo determinado el consumo óptimo del agente reductor (bisulfito) se empleó dicha dosificación, para esta prueba se utilizó 1,0 litro de

solución de cromato de sodio en un vaso de 1 litro y se colocó en el reactor (agitador magnético), luego se agitó y se añadió 1,33 ml de H_2SO_4 más 8,0 ml de NaHSO_3 líquido y a partir de esta solución se inició la etapa de la neutralización añadiendo la cal, en cantidades de 0,188 g. cada 2 minutos, se tomó muestras de 15 ml, para el respectivo análisis químico por cromo.

En la tabla 11, se muestra los valores de los parámetros controlados, esta prueba PRPB reporta un consumo de 1,5 g CaO/l solución tratada para llegar al objetivo del tratamiento, la disminución del cromo llega a una concentración de 0,5 ppm Cr, muy inferior al NMP (1,0 ppm). Aún fue posible reducir esta concentración de cromo pues el cuadro nos muestra que si aumentamos el consumo a 1,7 g/l de CaO, la concentración del cromo disminuye a un valor de 0,05 ppm Cr. Además mediante la figura 8, se muestra la curva del consumo de la cal, que presenta la caída drástica del cromo a medida que la dosificación de la cal incrementa, hasta cumplir con el objetivo del estudio, en ésta misma figura también se puede apreciar la variación del pH, con los valores obtenidos en el tabla 11, se llega a un pH final del tratamiento el cual se encuentra dentro del rango del NMP para efluentes mineros, entonces se evidencia de esta forma la efectividad del tratamiento. A la vez, estas pruebas sirvieron para el desarrollo de la cinética química de las reacciones la cual se detalla en el próximo bloque.

Tabla 11 Consumo de la Cal en la neutralización.

CONSUMO DE LA CAL.			
Neutralización del Cr^{+3}			
Consumo (Bisulfito/Solución dicromato)		8 ml/l	
Solución tratada, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Cr, mg/l	Vol, ml	
	1 000,0	1 000,0	
Prueba PRPB; Neutralización			

Código	W CaO	CaO Ac	*Cons.	pH	Cr $^{+6}$	Tiempo
	g	Acum.	g/l		mg/l	minutos
PRPB - 0	0	0	0	3,0	996,4	0
PRPB - 1	0,188	0,19	0,2	4,7	788,0	2
PRPB - 2	0,188	0,38	0,4	5,3	555,5	4
PRPB - 3	0,188	0,56	0,6	5,6	503,5	6
PRPB - 4	0,188	0,75	0,8	6,8	354,2	8
PRPB - 5	0,188	0,94	0,9	7,5	38,1	10
PRPB - 6	0,188	1,13	1,1	7,9	2,5	12
PRPB - 7	0,188	1,31	1,3	8,5	1,2	14
PRPB - 8	0,188	1,50	1,5	9,3	0,5	16
PRPB - 9	0,188	1,69	1,7	10,5	0,05	18

*Cons, Consumo de cal; $(\text{g/l} \text{ ó } \text{kg/m}^3) - (\text{CaO} / \text{solución tratada})$.

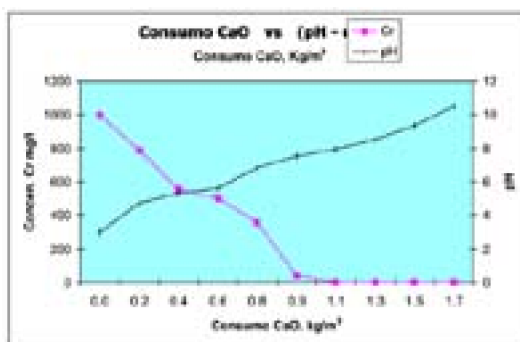


Figura 8, Curva del consumo de cal v/s el pH y concentración de cromo

3.5 CINÉTICA DE REACCIONES

La determinación de la velocidad de reacción para ambas etapas (Reducción y Neutralización) se realizó por el método diferencial.

$$-\frac{dC}{dT} = KC^n$$

Linealizando la ecuación cinética se obtiene;

$$\log\left(-\frac{dC}{dT}\right) = \log K + n \log C$$

Para su aplicación en la reducción y en la neutralización.

3.5.1 REACCIÓN QUÍMICA DE REDUCCIÓN

Los datos experimentales obtenidos en la prueba PCRB (Consumo de bisulfito de la tabla 10), se emplearon para la determinación de la Cinética Química de la Reducción del Cr^{+6} a Cr^{+3} , en los cálculos efectuados se aprecia los parámetros controlados los cuales son; el tiempo de reacción para cada adición del agente reductor y la concentración del cromo que reporta en el tiempo final de la reacción (estos datos fueron ajustados C_{Cr} Aj.), por lo que estas variaciones de cada intervalo cinético sirvieron para la obtención de la Ecuación Cinética de la Reducción. En la tabla 12, se muestran estos valores.

Tabla 12, Reducción Química, Concentración de Cromo Experimental y Ajustada v/s tiempo. (Parámetros: Concentración de Cromo y tiempo)

Conc. C_{Cr} Exp.	Conc. C_{Cr} Aj.	Tiempo
mg/l	mg/l	minutos
1 005,0	1047,0	0
844,3	785,1	3
560,8	560,3	6
369,7	372,5	9
225,3	221,8	12
92,1	108,3	15
10,5	31,7	18
0,6	0,6	21
0,06	0,05	24

C_{Cr} Aj.= Concentración de cromo ajustada

A partir de estos valores experimentales reportados se grafica la curva de la variación de la concentración de cromo real y ajustada en función al tiempo (C_{Cr} experimental y C_{Cr} Aj. vs t), ver figura 9, en el que se aprecia la caída drástica de la concentración de cromo cuando se va añadiendo el bisulfito de sodio.

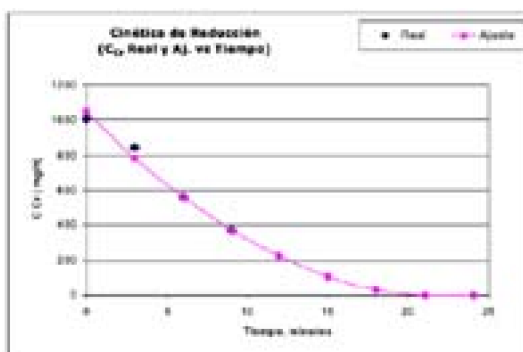


Figura 9, Reducción; Concentración cromo real y ajustada vs el tiempo.

También, por medio de la concentración ajustada y el tiempo, se determinó los gradientes de la concentración de cromo dC para cada tiempo y los gradientes de tiempo dt , luego se calcularon los siguientes valores; (dC/dT) , $\text{Log} (-dC/dT)$, $\text{log } C_i$ para cada tiempo y concentración, estos valores se muestran en cada columna de la tabla 13 (anexos). Luego haciendo los cálculos respectivos se determinaron los valores de la constante cinética, K y el número de orden (n , exponente) de la ecuación. La ecuación cinética de reducción se muestra en la siguiente expresión:

$$-\frac{dC}{dT} = 0,676 * C^{0,759}$$

Empleando los valores de la tabla 13, se representa linealmente los puntos obtenidos de $\text{Log} (-dC/dT)$ vs $\text{Log } C_i$, notando la forma lineal que adoptan los puntos y mostrando una desviación estándar cercano a la unidad (0,967); de esta manera, garantiza la consistencia de las pruebas en la determinación de la ecuación cinética de reducción. En

la figura 10 de los anexos se representa la gráfica linealizada de esta ecuación.

Conc. C_i mg/l	Conc. C_{Cr} A1 mg/l	Temper. °C	dC_{Cr}	dT	dC_{Cr}/dT	$-dC_{Cr}/dT$	$\log(-dC_{Cr}/dT)$	$\log C_i$
1000.0	100.0	0	100.0	100.0	1	0.0	0.00	3.00
800.0	80.0	5	120.0	120.0	1	0.0	0.00	2.90
600.0	60.0	10	140.0	140.0	1	0.0	0.00	2.78
400.0	40.0	15	160.0	160.0	1	0.0	0.00	2.60
200.0	20.0	20	180.0	180.0	1	0.0	0.00	2.30
100.0	10.0	25	200.0	200.0	1	0.0	0.00	2.00
50.0	5.0	30	220.0	220.0	1	0.0	0.00	1.70
25.0	2.5	35	240.0	240.0	1	0.0	0.00	1.40
12.5	1.25	40	260.0	260.0	1	0.0	0.00	1.10
6.25	0.625	45	280.0	280.0	1	0.0	0.00	0.80

Reacción de la Velocidad de Reducción de la Neutralización

$$-\left(\frac{dC_{Cr}}{dT}\right) = 0,676 \cdot C_{Cr}^{0,759}$$

pend 0,759 corte -0,170 coef. corr 0,999

Tabla 13. Determinación de la Velocidad de Reacción, Reducción Método Diferencial

Representación lineal de la velocidad cinética de reducción:

$$\text{Log} \left[-\left(\frac{dC_{Cr}}{dT} \right) \right] = 0,759 \text{Log} C_i - 0,170$$

Por lo tanto esta ecuación cinética de reducción es de orden 0,759; siendo la constante cinética 0,676.

3.5.2 REACCIÓN QUÍMICA DE NEUTRALIZACIÓN

La ecuación cinética de la neutralización se determinó de manera similar a la primera fase (reducción química), utilizando los valores ya determinados en la prueba anterior PRPB (Tabla 11 - Consumo del agente neutralizante en función a la concentración del cromo). Los parámetros controlados en esta etapa fueron: el tiempo y la concentración del cromo, que se inicia de la solución ya reducida (de Cr^{+6} a Cr^{+3}), por la acción de los reactivos adicionados en la primera fase.

Se continuó con el acondicionamiento de éste en el reactor (agitador magnético) para luego adicionar la cal en cantidades de 0,188 g CaO a intervalos de 2 minutos, y al final de cada periodo se tomó la muestra para el respectivo análisis químico por cromo. La tabla 14 presenta estos valores, cabe resaltar que en las concentraciones de cromo reportadas se hizo el ajuste respectivo, tal como se muestra en la figura 11, para la determinación de la ecuación cinética.

Tabla 14. Neutralización; Concentración de Cromo Experimental y Ajustada v/s tiempo. (Parámetros: Concentración de cromo y tiempo).

Conc. C_{Cr} Exp	Conc. C_{Cr} Aj.	Tiempo
Mg/l	mg/l	min
996,4	1 019,6	0
788,0	788,0	2
555,5	585,0	4
503,5	410,7	6
354,2	265,1	8
38,1	148,2	10
2,5	59,97	12
1,2	0,40	14
0,5	0,05	16
0,05	0,01	20

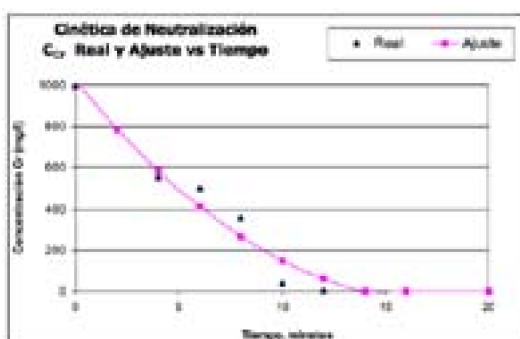


Figura 11, Neutralización; Concentración cromo real y ajustada v/s tiempo.

Teniendo así un acumulado de nueve (9) pruebas los cuales reportaron resultados de los parámetros controlados para la determinación de la ecuación cinética química en la neutralización. El procedimiento para determinar la ecuación cinética sigue el mismo mecanismo que en la prueba anterior y se representan en la tabla 15.

Por lo tanto la ecuación de la cinética química determinada para la Neutralización adopta la siguiente formula:

$$-\frac{dC}{dT} = 0,464 * C^{0,887}$$

Donde la constante cinética K, tiene un valor de 0,464 y el orden de la ecuación n, es 0,887.

Para corroborar esta ecuación cinética de neutralización se representa linealmente con los valores obtenidos de Log $(-dC/dT)$ y Log C_i de la tabla 15, la gráfica linealizada se muestra en la figura 12. Los puntos graficados se aproximan a la recta y por el cual se obtiene una desviación estándar que es cercana a la unidad (0,97), garantizando de esta forma su determinación.

Representación lineal de la ecuación cinética de neutralización:

$$\text{Log} \left[- \left(\frac{dC_{Cr}}{dT} \right) \right] = 0,887 \text{Log} C_i - 0,334$$

Conc. C_i (mg/L)	Conc. C_{Cr} (mg/L)	Conc. C_f (mg/L)	Tiempo (min)	DT (min)	DT (min)	$\log(C_i/DT)$	$\log(C_{Cr}/DT)$	$\log(C_f/DT)$
1000.0	1000.0	0.0	0	0.0	0.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	1	1.0	1.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	4	4.0	4.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	16	16.0	16.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	64	64.0	64.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	256	256.0	256.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	1024	1024.0	1024.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	4096	4096.0	4096.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	16384	16384.0	16384.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	65536	65536.0	65536.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	262144	262144.0	262144.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	1048576	1048576.0	1048576.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	4194304	4194304.0	4194304.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	16777216	16777216.0	16777216.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	67108864	67108864.0	67108864.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	268435264	268435264.0	268435264.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	1073741056	1073741056.0	1073741056.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	4295004224	4295004224.0	4295004224.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	17180016896	17180016896.0	17180016896.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	68720067584	68720067584.0	68720067584.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	274880270336	274880270336.0	274880270336.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	1099521081216	1099521081216.0	1099521081216.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	4398084325056	4398084325056.0	4398084325056.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	17592337300224	17592337300224.0	17592337300224.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	70369349200896	70369349200896.0	70369349200896.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	281477396803584	281477396803584.0	281477396803584.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	1125909587214336	1125909587214336.0	1125909587214336.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	4503638348857344	4503638348857344.0	4503638348857344.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	18014553395429376	18014553395429376.0	18014553395429376.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	72058213581717504	72058213581717504.0	72058213581717504.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	288232854326870016	288232854326870016.0	288232854326870016.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	1152931417307480064	1152931417307480064.0	1152931417307480064.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	4611725669230320256	4611725669230320256.0	4611725669230320256.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	18446902676921281024	18446902676921281024.0	18446902676921281024.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	73787610707685124096	73787610707685124096.0	73787610707685124096.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	295150442830740500224	295150442830740500224.0	295150442830740500224.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	1180601771322962000896	1180601771322962000896.0	1180601771322962000896.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	4722407085291848003584	4722407085291848003584.0	4722407085291848003584.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	18889628341167392014336	18889628341167392014336.0	18889628341167392014336.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	75558513364669568057344	75558513364669568057344.0	75558513364669568057344.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	302234053458678272229376	302234053458678272229376.0	302234053458678272229376.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	1208936213834713088917376	1208936213834713088917376.0	1208936213834713088917376.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	4835744855338852355669504	4835744855338852355669504.0	4835744855338852355669504.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	19342979421355409422678016	19342979421355409422678016.0	19342979421355409422678016.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	77371917685421637690712064	77371917685421637690712064.0	77371917685421637690712064.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	309487670741686550762848256	309487670741686550762848256.0	309487670741686550762848256.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	1237950682966746203051393024	1237950682966746203051393024.0	1237950682966746203051393024.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	49518027318669848122055721024	49518027318669848122055721024.0	49518027318669848122055721024.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	198072109274679392488222884096	198072109274679392488222884096.0	198072109274679392488222884096.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	792288437098717569952891536384	792288437098717569952891536384.0	792288437098717569952891536384.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	3169153748394870279811566145536	3169153748394870279811566145536.0	3169153748394870279811566145536.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	12676614993579481119246264582144	12676614993579481119246264582144.0	12676614993579481119246264582144.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	50706459974317924476985058328576	50706459974317924476985058328576.0	50706459974317924476985058328576.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	202825839897271697895940233314304	202825839897271697895940233314304.0	202825839897271697895940233314304.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	811303359589086791583760933257216	811303359589086791583760933257216.0	811303359589086791583760933257216.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	3245213438356347166335043733028864	3245213438356347166335043733028864.0	3245213438356347166335043733028864.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	12980853753425388665340174932115456	12980853753425388665340174932115456.0	12980853753425388665340174932115456.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	51923415013701554661360707728461824	51923415013701554661360707728461824.0	51923415013701554661360707728461824.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	207693660054806218645442830913847296	207693660054806218645442830913847296.0	207693660054806218645442830913847296.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	830774640219224874581771323655389184	830774640219224874581771323655389184.0	830774640219224874581771323655389184.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	3323098560876899498327085294621556736	3323098560876899498327085294621556736.0	3323098560876899498327085294621556736.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	13292394243507597993308341178486226944	13292394243507597993308341178486226944.0	13292394243507597993308341178486226944.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	53169576974030391973233364713944907776	53169576974030391973233364713944907776.0	53169576974030391973233364713944907776.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	212678307896121567892933458855779631104	212678307896121567892933458855779631104.0	212678307896121567892933458855779631104.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	850713231584486271571733835423118524416	850713231584486271571733835423118524416.0	850713231584486271571733835423118524416.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	3402853086337945086286935341692474097728	3402853086337945086286935341692474097728.0	3402853086337945086286935341692474097728.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	13611412345351780345147741366769896390912	13611412345351780345147741366769896390912.0	13611412345351780345147741366769896390912.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	54445649381407121380590965467079585563648	54445649381407121380590965467079585563648.0	54445649381407121380590965467079585563648.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	217782597525628485522363861868318342254592	217782597525628485522363861868318342254592.0	217782597525628485522363861868318342254592.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	871130390102513942089455447513273369018368	871130390102513942089455447513273369018368.0	871130390102513942089455447513273369018368.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	3484521560410055768357821790053093476073472	3484521560410055768357821790053093476073472.0	3484521560410055768357821790053093476073472.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	13938086241640223073431287160212373904293888	13938086241640223073431287160212373904293888.0	13938086241640223073431287160212373904293888.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	55752344966560892293725148640849495617175552	55752344966560892293725148640849495617175552.0	55752344966560892293725148640849495617175552.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	223009379866243569174900594563397982468702208	223009379866243569174900594563397982468702208.0	223009379866243569174900594563397982468702208.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	892037519464974276699602378253591929874808832	892037519464974276699602378253591929874808832.0	892037519464974276699602378253591929874808832.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	3568150077859897106798409513014367719519235328	3568150077859897106798409513014367719519235328.0	3568150077859897106798409513014367719519235328.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	14272600311439588427193638052057470878076941312	14272600311439588427193638052057470878076941312.0	14272600311439588427193638052057470878076941312.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	57090401245758353708774552208229883512307765248	57090401245758353708774552208229883512307765248.0	57090401245758353708774552208229883512307765248.0	3.00	0.00	0.00
1000.0	1000.0	0.0	228361605083033414835098208832919534049231060992	228361605083033414835098208832919534049231060992.0	22836160508303341483509			

velocidad de sedimentación con la ayuda de un agente floculante que acelera esta velocidad de sedimentación. Las pruebas se realizaron en probetas de 1 litro, controlando el tiempo y la altura de separación de la fase sólida y líquida. La primera prueba SDCr-01 fue una sedimentación natural, sin adición de agentes aceleradores, la cual manifiesta lentitud en la separación sólido-líquido, ver tabla 16 y figura 13.

Tabla 16, Curva de sedimentación natural. Sedimentación Natural - Obtención del $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Condiciones de la prueba: Probeta de 1 litro Sin Floculante

Prueba				
SDCr - 01		Velocidad de Sedimentación		
h, cm	T, min	dh	dt	dh/dt
30,7	0			
28,1	2	2,6	2,0	1,3
25,6	4	2,5	2,0	1,3
22,5	6	3,1	2,0	1,6
19,7	8	2,8	2,0	1,4
16,8	10	2,9	2,0	1,5
12,9	14	1,3	2,0	0,6
11,8	16	1,1	2,0	0,6
8,7	24	1,3	4,0	0,3
7,3	32	1,4	8,0	0,2
6,8	41	0,5	9,0	0,1
6,3	53	0,5	12,0	0,0

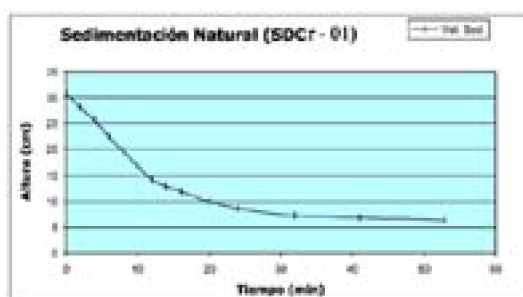


Figura 13, Curva de Sedimentación natural

Para la segunda prueba, SDCr-02 se adicionó el floculante aniónico, Superfloc A-110 de concentración (0,5 g/l) bajo una dosificación de 2 ml por cada litro de solución tratada (2 ml/l), demostrando mayor velocidad de sedimentación en la separación sólido-líquido que la prueba anterior, SDCr-01. Estos parámetros controlados se muestran en la tabla 17 y en la gráfica respectiva, figura 14.

Tabla 17, Sedimentación Acelerada. Sedimentación Acelerada

Condiciones de la prueba:	Probeta de 1 litro
	Con Floculante; Superfloc A-110
	Concentración; 0,5 (g/l)
	Dosificación; 2 ml/l

Prueba		Velocidad de Sedimentación		
SDCr-02		dh	dt	dh/dt
h, cm	T, min			
30,7	0			
28,8	0,2	1,9	0,2	11,4
23,7	0,5	5,1	0,3	15,3
15,3	1,0	8,4	0,5	16,8
11,5	1,5	3,8	0,5	7,6
10,2	2,0	1,3	0,5	2,6
8,8	3,0	1,4	1,0	1,4
8,0	4,0	0,8	1,0	0,8
6,9	6,0	1,1	2,0	0,6
6,0	10,0	0,9	4,0	0,2
5,2	16,0	0,8	6,0	0,1
5,3	30,0	-0,1	14,0	0,0
4,4	60,0	0,9	30,0	0,0

h, altura de la fase sedimentada

t, tiempo que toma cada altura.

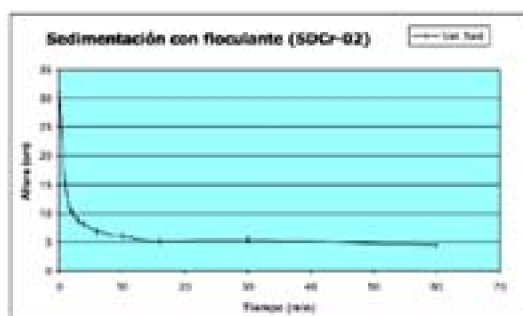


Figura 14, Curva de Sedimentación Acelerada

Entonces la diferencia entre las pruebas SDCr-01 y SDCr-02 es el tiempo de separación sólido-líquido que muestran cada una de ellas, en la prueba SDCr-01 se alcanza la separación a los 53,0 minutos, mientras que para la prueba SDCr-02 por la acción del floculante, la separación sólido-líquido se da a los 6 minutos, mostrando de esta manera una solución clara y sin presencia de sólidos totales en suspensión (TSS) (Fotografía N° 6)

3.7 DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LA OPTIMIZACIÓN CON LAS VARIABLES SELECCIONADAS (DISEÑO HEXAGONAL)

Los resultados obtenidos en estas pruebas experimentales para el tratamiento de soluciones contaminadas de cromo, evidencian la viabilidad técnica para llegar al objetivo trazado (mitigación del cromo), reportando soluciones finales con concentraciones de cromo menores al NMP (1,0 mg/l Cr). Se hicieron pruebas para llegar a optimizar la dosificación de reactivos en este estudio, realizando el diseño experimental (diseño hexagonal).

En este diseño, se tomaron como variables seleccionadas los siguientes parámetros:

1. Dosificación del bisulfito de sodio con respecto al volumen tratado de la solución de dicromato (ml NaHSO_3 / l Solución de dicromato) (mililitros/litro) ó (l NaHSO_3 / m^3 solución de dicromato).

2. Dosificación de la cal con respecto al volumen tratado de solución de dicromato (g CaO / l solución de dicromato) (gramos / kilogramo) ó (kg CaO / m^3 Solución de dicromato).

Para ello se realizaron la serie de pruebas DE; desde DE-1 hasta DE-9, colocando de esta forma seis pruebas para la elaboración de la plantilla, más las tres pruebas al centro, variando de esta manera la dosificación de los reactivos y controlando a la vez los parámetros seleccionados en cada uno de ellos, este diseño experimental es una prueba global porque trata etapas complementarias que alcanzarán un objetivo final.

La optimización del consumo de reactivos para esta técnica es muy importante, porque, son los agentes químicos que controlan el proceso (reducción y neutralización), considerando que de estos dependerá la parte económica del tratamiento.

Las pruebas de cinética anteriores que se realizaron en la etapa de reducción y neutralización sirvieron para tomar en cuenta el valor máximo y mínimo que se requiere de cada una de las variables a optimizar.

Los valores de la primera variable fueron determinados por criterio técnico de la tabla 10, (resultados alcanzados en la prueba PCRB/7-8), lo que permite dar el siguiente rango de valores para una dosificación máxima y mínima:

1. Dosificación de (NaHSO_3 / Solución de cromato).

- **Máximo:** 8,50 l/m^3

- **Mínimo:** 7,50 l/m^3

Y los valores para la segunda variable fueron determinados de la tabla 11, de la misma forma que la anterior se determinó el valor máximo y mínimo con respecto a las pruebas PRPB/ 8-9;

2.Dosificación de (CaO / Solución de cromato).

- **Máximo 1,6 kg/m³**

- **Mínimo 1,0 kg/m³**

En la tabla 18, están detallados las especificaciones de los cálculos realizados para el diseño de la plantilla del hexágono, estas pruebas se realizaron en el agitador mecánico SHAKER, en el que se permitió realizar las nueve (9) pruebas en serie y simultáneas.

Haciendo;

	* l/m ³ , **kg/m ³	Max	Min
X ₁	Ratio Bs/DCr *	8,50	7,50
X ₂	Ratio CaO/DCr **	1,60	1,00

Luego:

$$X_1 = ax_1 + b \dots\dots\dots (1)$$

$$X_2 = cx_2 + d \dots\dots\dots (2)$$

De (1)

$$\begin{array}{rcl}
 X_1 \text{ min} & = & 7,50 \\
 X_1 \text{ max} & = & 8,5 \\
 & & 7,50 = a(-1) + b \\
 & & 8,50 = a(1) + b \\
 \hline
 & & 16 = 2b \\
 & & b = 8 \\
 & & a = 0,50 \quad ; \quad b = 8 \\
 & & X_1 = 0,5 x_1 + 8 \dots\dots\dots (A)
 \end{array}$$

De (2)

$$\begin{array}{rcl}
 X_2 \text{ min} & = & 1,0 \\
 X_2 \text{ max} & = & 1,6 \\
 & & 1,0 = c(-1) + d \\
 & & 1,6 = c(1) + d \\
 \hline
 & & 2,6 = 2d \\
 & & d = 1,30 \\
 & & c = 0,30 \quad ; \quad d = 1,30 \\
 & & X_2 = 0,30 x_2 + 1,30 \dots\dots\dots (B)
 \end{array}$$

Resolviendo A, Para cada punto del hexágono experimental

$X_{11} = 0,5 (1) + 8,0$	=	8,50
$X_{12} = 0,5 (0,5) + 8,0$	=	8,25
$X_{13} = 0,5 (-0,5) + 8,0$	=	7,75
$X_{14} = 0,5 (-1) + 8,0$	=	7,50
$X_{15} = 0,5 (-0,5) + 8,0$	=	7,75
$X_{16} = 0,5 (0,5) + 8,0$	=	8,25
$X_{10} = 0,5 (0) + 8,0$	=	8,00

Resolviendo B, Para cada punto del hexágono experimental

$X_{21} = 0,30(0) + 1,30$	=	1,30
$X_{22} = 0,30(0,866) + 1,30$	=	1,56
$X_{23} = 0,30(0,866) + 1,30$	=	1,56
$X_{24} = 0,30(0) + 1,30$	=	1,30
$X_{25} = 0,30(-0,866) + 1,30$	=	1,04
$X_{26} = 0,30(-0,866) + 1,30$	=	1,04
$X_{20} = 0,30(0) + 1,30$	=	1,30

Tabla 18. Plantilla para el diseño experimental.

Codificada			Natural	
X_1	X_2	Prueba	X_1	X_2
1	0	DE 1	8,50	1,30
0,5	0,866	DE 2	8,25	1,56
-0,5	0,866	DE 3	7,75	1,56
-1	0	DE 4	7,50	1,30
-0,5	-0,866	DE 5	7,75	1,04
0,5	-0,866	DE 6	8,25	1,04
0	0	DE 7	8,00	1,30
0	0	DE 8	8,00	1,30
0	0	DE 9	8,00	1,30

La representación del hexágono experimental se encuentra en la figura 15;

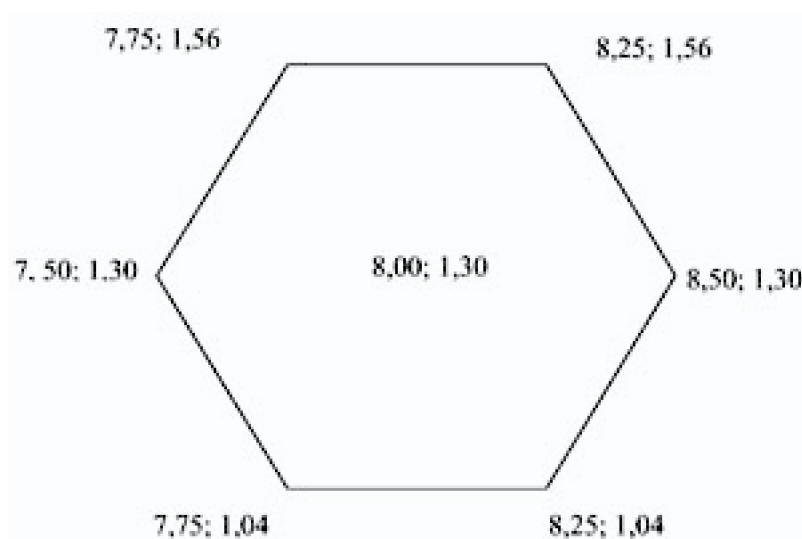


Figura 15. Hexágono experimental.

Se preparó solución de dicromato de sodio (1 000,0 ppm de Cr^{+6} .) para la serie DE (Diseño Experimental), se colocó 150 ml de esta solución en cada matraz erlenmeyer de 250 ml (9 pruebas), luego se adicionó 0,8 ml de H_2SO_4 (25% v/v) a cada prueba y se controló el pH respectivo para la primera fase; reducción, seguidamente se adicionó el bisulfito de sodio líquido (concentración 550 g/l) según el cálculo determinado para cada uno de ellos, tal como se muestra en la columna x_1 , el tiempo de agitación para esta etapa fue de 20 minutos (300 rpm). En la segunda etapa (neutralización), se adicionó la cal (CaO) según la dosificación determinada para cada prueba, columna x_2 y se agitó por un tiempo de 15 minutos, al final de esta etapa se adicionaron a cada prueba 0,3 ml de floculante, Superfloc A-110 (0,5 g/l), para acelerar la sedimentación del precipitado y finalmente las soluciones filtradas se llevó para el respectivo análisis químico por cromo.

Los reportes de los resultados químicos de las soluciones finales de cada prueba se detallan en la Tabla 19 (anexos), en la columna del Y Observado

Tabla 19. Determinación del Modelo Matemático a partir del Diseño Exagonal

(Y Obs.), que permitieron desarrollar los cálculos respectivos para la determinación

de los valores óptimos de las variables X_1 y X_2 , ver tabla 19.

El cálculo final para la obtención de estas variables se realizó a través de la hoja de cálculo de EXCEL, programa del office de Windows, usando el menú de Herramientas y en los cálculos de los valores estadísticos, Regresión.

Por lo tanto la ecuación final determinada por el diseño experimental en la técnica, tiene la siguiente expresión matemática:

$$Y = 190,024 - 42,267 X_1 - 16,956 X_2 + 2,467 X_1^2 + 4,963 X_2^2 + 0,423 X_1 X_2$$

A partir de ésta se determinó los valores óptimos de las variables seleccionadas X_1 y X_2 , que finalmente reportaron los siguientes resultados:

$$X_1 = 8,45 \text{ l NaHSO}_3 / \text{m}^3 \text{ de Solución tratada (l/m}^3\text{)}$$

$$X_2 = 1,35 \text{ kg CaO / m}^3 \text{ de Solución tratada (kg/m}^3\text{)}$$

*(Solución tratada – 1 000,0 ppm Cr)

De modo que, los valores determinados son las dosificaciones óptimas de cada reactivo (reductor y neutralizante), obtenidos por el diseño hexagonal en el tratamiento de una solución con alta concentración de cromo (1 000,0 ppm de Cr).

El modelo matemático obtenido es aceptable cuando se evalúa estadísticamente los valores del F de regresión, F tabla y el F de ajuste, por consiguiente, mediante el siguiente cálculo reportamos lo siguiente:

A partir de la tabla 19 (anexos), se obtiene:

Desviación Estándar (SST)	=	4,587
Grados de Libertad (GLs)	=	8
Desviación Media (SSM)	=	4,506
Grados de Libertad (GLm)	=	5
Desviación Residual (SSR)	=	0,081
Grados de Libertad (GLr)	=	3
Desviación Experimental (SSE)	=	0,027
Grados de Libertad (GLE)	=	2
Desviación por falta de ajuste (SSF)	=	0,054
Grado de Libertad (GLf)	=	1

Determinando el F de regresión:

$$F_{\text{regresión}} = \left[\frac{SSM / GLm}{SSR / GLr} \right]$$

F regresión = 33,37

Además, F tabla (5;3) al 95% = 6,31

Entonces;

F regresión > F tabla

Por consiguiente el modelo matemático es aceptable

También:

$$F_{falta.de.ajuste} = \left[\frac{SSF / GLf}{SSE / GLe} \right]$$

F falta de ajuste = 4,03

Además, F tabla (1;2) al 95% = 8,53

F tabla > F falta de ajuste

Estas relaciones aseguran que los valores obtenidos en el modelo matemático son los óptimos y la ecuación experimental determinada es la que representa la dosificación ideal de los reactivos en esta técnica.

3.8 COSTOS DE REACTIVOS CONSUMIDOS EN LA PRUEBA DE LABORATORIO

A partir de las pruebas de consumo de reactivos realizada en la sección 3.4, se ha evaluado la parte económica a escala laboratorio en función a las dosificaciones empleadas del agente reductor y neutralizante (bisulfito de sodio líquido y cal) para tratar la solución sintética, cabe resaltar que se usó el bisulfito de sodio líquido, procedente de la fundición de la Oroya de la Empresa DOE RUN COMPANY, el cual es un producto nacional obtenido de los procesos de recuperación del SO₂, por tanto, tomando las ventajas técnicas ya determinadas de estos reactivos se presenta la tabla de cotizaciones (Tabla 20), para la respectiva evaluación:

Tabla 20, Cotización de reactivos químicos.

Reactivo	Costo	
Bisulfito de sodio, líquido	US\$/m ³	236,00
H ₂ SO ₄	US\$/tm	53,00
Cal, CaO	US\$/tm	150,00
Floculante, Superfloc A-110	US\$/kg	7,70

Tabla 21, Valorización del consumo de bisulfito de sodio. Reducción del Cr⁺⁶

		Cr, mg/l	Vol, ml
Solución tratada, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		1 000,0	1 000,0
Adición H_2SO_4 (25% v/v)			1,33

Pruebas Reducción de Cr^{+6} a Cr^{+3}

Código	* Cons.	Tiempo	Cr^{+6}	** Costo
PCRB	l/m^3	min.	Mg/l	US\$/ m^3
PCRB - 0	0	0	1 005,0	0
PCRB - 1	1	3	844,3	0,2
PCRB - 2	2	6	560,8	0,5
PCRB - 3	3	9	369,7	0,7
PCRB - 4	4	12	225,3	0,9
PCRB - 5	5	15	92,1	1,2
PCRB - 6	6	18	10,5	1,4
PCRB - 7	7	21	0,6	1,7
PCRB - 8	8	24	0,06	1,9
* Consumo bisulfito; l/m^3 (NaHSO_3 / solución tratada)				
** US\$ Dólares americanos / m^3 de solución tratada				

Esta evaluación económica para cada dosificación, se calculó con los resultados obtenidos de las pruebas PCRB de la tabla 10, considerando que a partir de estas pruebas podemos tratar cualquier efluente que reporta concentraciones altas de cromo. En la tabla 21 de la serie PCRB perteneciente a la etapa de la reducción química, se muestra la variación del consumo de bisulfito con respecto a las concentraciones finales de cromo, alcanzando una dosificación máxima de $8,0 \text{ l/m}^3 \text{ NaHSO}_3$ para cumplir el objetivo, y que reporta un costo por consumo de $1,9 \text{ US$/m}^3$ de solución tratada ($1\,000,0 \text{ ppm}$ de Cr^{+6}).

Tabla 22. Valorización del consumo de CaO. Neutralización del Cr^{+3}

Consumo (Bisulfito/Solución dicromato)	8 ml/l ó l/m^3	
Solución tratada, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Cr, mg/l	Vol, l
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1 000,0	1,0
H_2SO_4 (25 % v/v)		1,33

Pruebas de Neutralización					
Código	*Consumo CaO	PH	Cr ⁺⁶	Tiempo	** Costo
	kg/m ³		mg/l	min.	US\$/m ³
PRPB - 0	0,0	3,0	996,4	0	0
PRPB - 1	0,2	4,7	788,0	2	0,03
PRPB - 2	0,4	5,3	555,5	4	0,06
PRPB - 3	0,6	5,6	503,5	6	0,08
PRPB - 4	0,8	6,8	354,2	8	0,11
PRPB - 5	0,9	7,5	38,1	10	0,14
PRPB - 6	1,1	7,9	2,5	12	0,17
PRPB - 7	1,3	8,5	1,2	14	0,20
PRPB - 8	1,5	9,3	0,5	16	0,23
PRPB - 9	1,7		0,05	18	0,25

*Consumo de cal; kg/m³ (CaO / solución tratada)

** US\$ Dólares americanos / m³ de solución tratada

De la misma forma que en el caso anterior, para la evaluación económica de la cal (CaO), se ha determinado a partir de los resultados obtenidos en la prueba PRPB de la tabla 11, y se aprecian en tabla 22. La neutralización comienza al tratar la solución obtenida de la primera etapa (reducción). En esta tabla apreciamos el incremento del consumo de cal y la disminución de la concentración de cromo, llegando a emplear un consumo máximo de 1,7 kg CaO/m³ de solución tratada. El cromo precipita en su totalidad como hidróxido crómico, debido a esto se reduce la concentración de cromo (0,05 ppm), esta dosificación máxima empleada permite un costo por consumo de cal; 0,25 US\$/m³ de solución tratada, llegando de esta forma al objetivo fundamental de la técnica.

3.8.1 Dosificaciones en las etapas del tratamiento.

En la tabla 23, se resume el consumo máximo de cada reactivo empleado en el tratamiento, los datos están expresados por la cantidad del reactivo empleado entre el volumen de la solución tratada; l/m³, kg/m³ de acuerdo a la forma como se encuentra el reactivo al adicionar (bisulfito- líquido, cal-sólido), las pruebas PB-7 y PB-8, alcanzaron el objetivo del tratamiento.

Tabla 23. Consumo de reactivos en la prueba estándar del tratamiento de la solución de dicromato (1 000,0 mg/l, Cr⁺⁶).

	Consumo l/m ³ , kg/m ³					
Código	H ₂ SO ₄ (25% v/v)	Bisulfito (550 g/l)	CaO	A-110 (5,0 g/l)	pH final	Cr ⁺⁶ mg/l
PB - 7	1,33	7	1,50	2,0	9,3	0,2
PB - 8	1,33	8	1,69	2,0	9,3	0,3

Tomando como referencia estos resultados por consumo de los reactivos empleados en la prueba estándar, se determinó su costo a nivel de laboratorio y se presenta en la tabla 24.

Tabla 24. Costo de reactivos en la prueba estándar del tratamiento de la solución de dicromato (1 000,0 mg/l Cr^{+6}).

	Costo de reactivos, US\$/m ³				
Código	H ₂ SO ₄	Bisulfito	CaO	A-110	Total
					tratamiento
PB - 7	0,03	1,7	0,23	0,008	1,92
PB - 8	0,03	1,9	0,25	0,008	2,18

En esta tabla de valorizaciones, mostramos el costo de los reactivos complementarios empleados en el proceso, como son el H₂SO₄ y el floculante A-110, son evidentes los costos bajos que presentan cada uno de ellos y que se deben a las bajas dosificaciones que se requieren para el proceso, el costo del ácido sulfúrico reporta un valor de 0,03 US\$/m³ y el floculante de 0,008 US\$/m³ de solución tratada. Luego sumando estos valores a los demás concluimos que se obtiene un costo final por consumo de reactivos de 2,18 US\$/m³ de solución tratada, este valor económico permitirá mitigar la concentración de cromo de 1 000,0 ppm Cr^{+6} , hasta valores menores del NMP (1,0 ppm Cr).

Por lo tanto, este trabajo de investigación aplicado a una solución sintética muestra su eficiencia técnica y a la vez es importante aclarar que la solución final obtenida cumple con los demás estándares exigidos por las normas ambientales vigentes, como son el pH, turbidez y otros.

3.8.2 Costo de reactivos en el tratamiento óptimo a nivel de laboratorio.

A partir de la optimización de la prueba estándar mediante la determinación del diseño experimental (diseño hexagonal), se calculó el costo de tratamiento óptimo para las variables de consumo del diseño;

$$X_1 = 8,45 \text{ l/m}^3,$$

$$X_2 = 1,35 \text{ kg/m}^3.$$

Donde:

X_1 , consumo óptimo del bisulfito de sodio y

X_2 , consumo óptimo de cal,

Se toman estos valores como parámetros óptimos de la prueba estándar y se muestran en los siguientes cuadros:

Tabla 25. Consumos óptimos para el tratamiento de una solución de dicromato (1 000,0 mg/l Cr^{+6}).

Código	Consumo l/m ³ , * kg/m ³					Cr ⁺⁶
	H ₂ SO ₄ (25% v/v)	Bisulfito (550 g/l)	*CaO	*A-110 (5,0 g/l)	pH final	mg/l
Óptimo	1,33	8,45	1,35	2,0	9,5	0,3

Tabla 26, Costo de reactivos en el tratamiento óptimo de una solución de dicromato (1 000 mg/l Cr⁺⁶).

Código	Costo de reactivos, US\$/m ³				
	H ₂ SO ₄	Bisulfito	CaO	A-110	Costo de tratamiento
Óptimo	0,03	1,99	0,20	0,008	2,23

En esta tabla, se muestra el costo de tratamiento óptimo para disminuir la concentración del cromo de una solución de 1 000,0 ppm a un valor muy inferior al NMP (1,0 ppm Cr), reportando de esta forma un valor óptimo de 2,23 US\$/m³ de solución tratada.

3.9 TRATAMIENTO DEL EFLUENTE DE LA PLANTA CONCENTRADORA “BERNA” DE LA U.P. AMERICANA, CIA. MINERA CASAPALCA.

Ante los resultados satisfactorios en las pruebas anteriores se hizo una aplicación con el efluente real de planta de una compañía minera. La muestra tratada fue tomada en el punto de captación de las soluciones filtradas (overflow) del circuito de espesamiento y filtrado de la concentradora Berna de Minera Casapalca (Efluente de Planta), la cual reportaba una concentración de 133,0 mg/l Cr, siendo un valor alto y con un pH de 8.5, físicamente mostraba la misma coloración de la solución sintética (amarilla) la cual evidencia la presencia del cromo encontrándose en forma de iones cromato por el pH indicado.

3.9.1 Comparación Experimental.

Las dosificaciones de reactivos a emplear para este efluente (Minera Casapalca) se calcularon en función a la prueba estándar (3.2) de esta técnica. Se tomó 1 litro de muestra del efluente de planta “Berna” de Minera Casapalca y se procedió al tratamiento de ésta con la técnica de este trabajo de investigación, las dosificaciones de los reactivos a emplear se calcularon en función a la concentración de cromo de la muestra y con respecto a la prueba estándar de la técnica; por tanto, las dosificaciones obtenidas se muestran en el cuadro siguiente:

Tabla 27. Consumo de reactivos en el tratamiento del efluente de minera Casapalca.

	Consumo l/m ³ , kg/m ³					
Código	H ₂ SO ₄ (25% v/v)	Bisulfito (550 g/l)	CaO	A-110 (5,0 g/l)	pH final	Cr ⁺⁶ mg/l
Casapalca	1,33	1,04	0,80	2,0	10,0	0,10

De los datos mostrados en esta tabla, se aprecia que el consumo de ácido se mantiene como en la prueba estándar, para el caso del consumo de bisulfito líquido se emplea una dosificación menor a la prueba estándar; 1,04 l/m³ de efluente, en la que manifiesta la efectividad del proceso en la primera etapa, demostrando que es aplicable para soluciones con diferentes concentraciones de cromo, de la misma forma para el consumo de CaO y floculante se emplearon en cantidades menores que la prueba estándar, que permiten resultados satisfactorios. El análisis químico de la solución final reportó una concentración de 0,10 mg/l Cr y mostrando un pH = 10, ambos valores cumplen con los estándares estipulados en las leyes ambientales. Asimismo, se aprecia que técnicamente este trabajo de investigación es aplicable para efluentes que presentan este problema ambiental.

3.9.2 Costo de reactivos en el tratamiento del efluente de planta de Minera Casapalca a nivel de laboratorio.

Los datos técnicos de la tabla 27, permitieron determinar el costo por consumo de los reactivos utilizados en la prueba a nivel de laboratorio, para el tratamiento del efluente de planta de minera Casapalca y se muestra en la tabla siguiente:

Tabla 28. Costo por consumo de reactivos en el tratamiento del efluente de minera Casapalca.

	Costo de reactivos, US\$/m ³				
Código	H ₂ SO ₄	Bisulfito	CaO	A-110	Total de Tratamiento
Casapalca	0,03	0,25	0,12	0,008	0,40

El costo del ácido y del floculante que se utiliza en este tratamiento se mantienen con respecto a la prueba estándar (tabla 26), siendo valores mínimos, en cambio se tiene una gran diferencia que es favorable para el caso del bisulfito de sodio porque reporta un costo de 0,25 US\$/m³, y la cal, 0,12 US\$/m³, sumando estas cantidades obtenemos el costo final por consumo de reactivos empleados en el laboratorio, que es de 0,40 US\$/m³ de efluente tratado, por lo que, concluimos que sería un costo factible para el tratamiento del efluente de planta de minera Casapalca y se justifica de esta forma la eficiencia que presenta esta técnica en el tratamiento de efluentes mineros que presentan problemas ambientales con respecto al cromo hexavalente.

CONCLUSIONES

1. El uso del bisulfito de sodio en los efluentes mineros manifiesta mayores ventajas técnicas y económicas que los demás agentes reductores empleados en la industria.
2. La modificación del pH en el tratamiento previo con el ácido sulfúrico para luego añadir el agente reductor, permite un menor consumo del agente reductor.
3. La eliminación final del cromo de los efluentes, por precipitación, como $\text{Cr}(\text{OH})_3$ difícilmente soluble, permite tanto su recuperación posterior como subproducto o la disposición final como residuo en canchas de relave.
4. Los valores mínimos de cromo que alcanzan las soluciones tratadas, están muy por debajo de lo especificado en las leyes ambientales vigentes (Ley general de aguas, clase III), que se aplica en nuestro caso.
5. Las condiciones determinantes en este estudio son las dosificaciones de los reactivos (bisulfito de sodio y cal) con respecto a la solución tratada.
6. Esta tecnología se puede emplear se como un tratamiento medioambiental de bajo costo, por empresas que usan el dicromato de sodio en su planta de concentración y que en consecuencia presentan este tipo de problema ambiental.

RECOMENDACIONES

1. Se recomienda que la aplicación de esta técnica sea en el punto de colección de las soluciones filtradas que provienen del circuito de espesadores y filtrado de los concentrados de Cu y Pb, con el objetivo de tratar volúmenes menores de efluente.
2. Se recomienda continuar con los cálculos requeridos para llevarlos a escalas mayores de acuerdo a la capacidad de la planta de procesamiento y tener, además, un proceso continuo.
3. Se recomienda reducir los costos de tratamiento en los reactivos empleados, para ello cambiamos el medio neutralizante, siendo factible emplear el relave general de la flotación ($\text{pH}=11-12$) y permitir que esta reacción se lleve a cabo en el ducto de la pulpa de relaves que conducen a la presa de relaves, utilizando este medio como reactor de neutralización, tal como se muestra en la figura 16.
4. Se recomienda continuar con el desarrollo y la aplicación de tecnologías limpias para dar solución a los problemas ambientales que se generan en los efluentes contaminados que emiten las compañías mineras.

BIBLIOGRAFÍA

- Caracterización y Categorización de los Problemas Ambientales de la Minería en el Perú, Luis Calzado P. Dirección General de Asuntos Ambientales. Primer Simposio Nacional de Medio Ambiente y Seguridad Minera - Colegio de Ingenieros del Perú. Junio 1997
- Protocolo de Monitoreo de Calidad de Efluentes Líquidos para el Sector Minero Metalúrgico, Ministerio de Energía y Minas. 1998
- Informe de Calidad de Aguas en efluentes Mineros Casapalca, 1998-1999, Auditoría Ambiental de Minera Casapalca, CONSULCONT S.A.C.
- Cromo, Medio Ambiente y Salud Humana. Comentarios sobre la situación en Las Toscas (Santa Fe. Argentina) Lic. Aldo Guzmán Ramos. Lic. Guillermina Fernández UNCPBA. Centro de Investigaciones Eco geográficas y Ambientales. Tandil. Argentina - Eco Portal.net (www.ecoportal.net).
- Los estragos que provoca la presencia de cromo en el organismo, www.clarin.com / Periodismo en Internet, Martes 8 de mayo de 2001.
- Cromo, Serie "Vigilancia 5" Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud, OPS, OMS, Luis A.C. Galvao – German Corey, Metepec, México, 1987. pag.3-5, 13
- Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo, Volumen 1, Ministerio de Trabajo y Seguro Social, Luigi Parmeggiani, 1989. Pag. 752,
- Sales de Cromo: Su relación con el medio ambiente, Osvaldo Cado - Revista Gerencia

- Ambiental, Número 30 - Dic/1996.
- Flotación de minerales, Alexander Sutulov, páginas 227 y 228.
- Diseño Experimental, José Manzaneda Cábala, 2000.
- Cinética de las Reacciones, Robert H. Perry, Cecil Chilton, Volumen I, Manual del Ingeniero Químico, Quinta Edición.
- Química Inorgánica Avanzada, F. Albert Cotton and Geoffrey Wilkinson, FRS. 1971.
- Química General, Ebbing, Q Edición, 1997.
- Guía Completa de los Normas ISO 14000, Richard B. Clements, Barcelona 1997.
- Determinación de la velocidad cinética de reacciones, Guías de práctica del Laboratorio de Fisicoquímica II,. Ing. Luis Puente S. EAP Ingeniería Metalúrgica, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima 2000.
- Reporte final "Tratamiento del contaminante Cromo en los efluentes de Minera Casapalca", Consulcont SAC. 2000
- Química Analítica Cuantitativa, Fritz James Sherweed & Shenk George H. Tercera Edición México,1989 páginas 157 – 166.
- Encyclopedia of Chemical reactions, Volume II, Jacobson Carl Alfred, Fifth printing, Reinhold Publishing Corporation, New York, May 1961, pages 781-845.
- Atlas of Electrochemical equilibria in aqueous solutions, Marcel Pourbaix, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, USA. Second edition 1974, pages 256-271.
- Ministerio de Energía y Minas. Web site, <http://www.minem.gob.pe>
- U.S. Department of health and human services (USA). Web site; <http://www.hhs.gov>.

ANEXOS

Anexo 01:

TRABAJO EXPERIMENTAL

Las pruebas experimentales se realizaron en el Laboratorio Químico-Metalúrgico de la empresa SMALLVILL SAC (área de investigaciones metalúrgicas).

Anexo 02:

Materiales y Equipos utilizados

Los siguientes equipos fueron empleados en el desarrollo del marco de la tesis:

- **ORBIT SHAKER**, AGITADOR MECÁNICO,
Lab Line INSTRUMENTS
Designer and Manufactured by Lab Line Plaza,
Melrose Park, IL 616-1491.

Es un equipo de agitación centrípeta, disponible para pruebas paralelas en serie a escala batch, accesibles para reactores desde 150 hasta 500 cc, con velocidad rotacional hasta 400 rpm. Este equipo es programable para la agitación a diferentes intervalos de tiempo.

- AGITADOR MAGNÉTICO,

MODELO CAT M5

Velocidad rotacional hasta; 1 400,0 rpm.

Equipo de Agitación por acción magnética, accesible para reactores hasta 1 litro de solución, la agitación se realiza por medio del campo magnético sobre la pastilla magnética.

- CHEKER, pHmetro,

Pocket-Sized pHmeter with replaceable electrode

Hanna Instruments

Es un equipo portátil de fácil manipulación para la medición del pH de líquidos para rangos ácidos y alcalinos (desde 0 hasta 14)

- Conductímetro.- Marca Hanna Instruments, DIST WP1 Conductivity/TDS, Meters, equipo portátil para la medición de la conductividad eléctrica de líquidos para rangos hasta; 2 000 uS/cm.

- Balanza Electrónica de precisión.- Marca OUQHS, con precisión de 0,001 g.

- Otros

Bureta de 50 cc.

Vasos de ensayo 50 cc, 1 litro.

Matraces Erlenmeyer de 250cc.

Soluciones Buffer; pH= 4,01; 7,01 y 10,01; para la calibración de los pHmetros.

Anexo 03:

Reactivos utilizados:

- Dicromato de Sodio (Sólido), $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, químicamente puro, es el reactivo base para la preparación de la solución sintética, simulada a los efluentes mineros con contenidos de iones cromo.

- Bisulfito de Sodio (Líquido), NaHSO_3 , producto nacional fabricado a partir del SO_2 en la fundición de La Oroya por Doe Run Company, (concentración de 550 g/l). Reactivo empleado para el tratamiento del cromo en soluciones.

- Cal, CaO, Este insumo químico proviene de la Calera Cut Off. Empleado para la neutralización y precipitación del producto final.

- Ácido Sulfúrico, H_2SO_4 , producto nacional fabricado por Refinería Cajamarquilla, reactivo reductor empleado en el tratamiento del cromo.
- Floculante Aniónico, Superfloc A-110 (CYTEC), producto importado, distribuido por la empresa Mercantil SAC.
- Agua Destilada, H_2O , líquido empleado para la disolución del dicromato y obtención de la muestra sintética.

Anexo 04:

Muestras utilizadas.

Las muestras líquidas empleadas en el trabajo experimental fueron las siguientes:

- Soluciones Sintéticas de Cromato de Sodio, preparados a partir del dicromato de sodio, $Na_2Cr_2O_7$, químicamente puro, disueltos en agua destilada.

Características del Agua Destilada

PH	uS	Color
7,1	0	transparente

Características de la solución sintética:

Dicromato convertido Cromato.

Cromo, Cr	Propiedades Físicas		
mg/l	*pH _i	uS _j	Color
1 200,0	8,2	> 2 000	Amarillo

- Muestra de aguas del efluente de Minera Casapalca, Esta muestra se tomó en el tanque de colección de las soluciones filtradas y del rebose de la sección de filtración y espesamiento de la Concentradora Berna de Minera Casapalca. Presenta las siguientes características:

Efluente de Planta de Minera Casapalca

Cromo, Cr	Propiedades Físicas		
mg/l	*pH _i	uS _j	Color
133,0	8,2	1 785,0	Amarillo

Anexo 05:

Condiciones Experimentales del Tratamiento

- Las pruebas experimentales se realizaron a nivel de laboratorio y las condiciones experimentales presentaron las siguientes parámetros;

- Nivel del mar, 150 msnm

- Presión, 760 mmHg

- Temperatura, 298 °K.

- La preparación de la muestra sintética y las pruebas de cinética de consumo y cinética química se realizaron en el agitador magnético, a una velocidad rotacional de 1 000,0 rpm.

- La serie de pruebas iniciales y de diseño experimental se realizó en el equipo ORBIT SHAKER, por la cantidad requerida para las pruebas realizadas, la velocidad rotacional se efectuó a 350 rpm.

- La Calibración de los equipos de medición de pH, Us, eran controlados constantemente.

- Las muestras finales de las pruebas realizadas se preservaron con ácido nítrico y se enviaron al laboratorio químico para su respectivo análisis químico del cromo por Absorción Atómica.

Anexo 06:

FIGURAS Y TABLAS

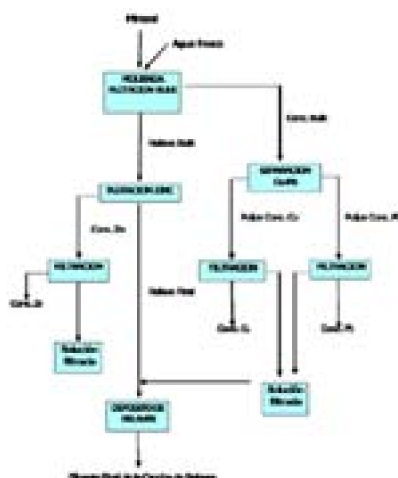
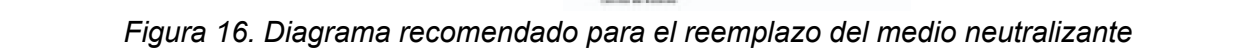
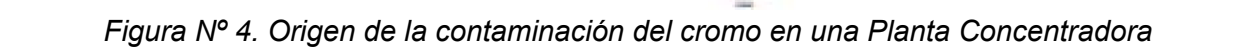


Figura N° 3. Diagrama de la Flotación Convencional



Elementos		P. Atómica	
Cr	52.0		
Na	23.0		
H	1.0		
S	32.0		
O	16.0		

Composición química Formulas				
Prop. Quím.	Na ₂ SO ₃	NaHSO ₃	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₃
P. Molar	126.0	104.0	126.0	104.0
Cont. g/l	1.0	0.008		
Cr ₂ (SO ₄) ₃	0.00			

Se basa en la cantidad de elemento de sodio a 10⁻³ g/l (1.0 g/l)

Reacción de Reducción del Cr^{VI}

pH = 2

$$2 \text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2 \text{NaHSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$$

Na: 100 100 100 100 100

Reacción de reducción de elemento tratado: 1.000

Elemento tratado: 1.000

Elemento	Elemento Cr en NaHSO ₃	Elemento de Sodio	Elemento de Sodio	Elemento de Sodio
	Cr	Na	Na	Na
Elemento 1	1.0	1.0	1.0	1.0
Cont. g/l	1.0	1.0	1.0	1.0

Formulas químicas: 1.000 g/l

Elemento tratado de Sodio en la solución tratada

Elemento de Sodio	
Cont. g/l	1.0
Cont. g/l	1.0

Cont. g/l: 1.0

Tabla 8. Estequiometría de la Reducción. Tratamiento del contaminante cromo con bisulfito

Elementos		P. Atómica	
Cr	52.0		
Na	23.0		
H	1.0		
S	32.0		
O	16.0		

Composición química Formulas				
Prop. Quím.	Cr ₂ (SO ₄) ₃	Na ₂ SO ₃	NaHSO ₃	Na ₂ SO ₄
P. Molar	400	126	104	126

Reacción de Neutralización
Formulas químicas:

pH = 7.0 - 8.0

$$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{NaOH} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3 \text{Na}_2\text{SO}_4$$

Cr: 100 100 100

Na: 100 100 100

Formulas químicas: 1.000 g/l

Elemento tratado de Sodio en la solución tratada

Elemento de Sodio	
Cont. g/l	1.0
Cont. g/l	1.0

Cont. g/l: 1.0

Tabla 9. Estequiometría de la Neutralización. Tratamiento del contaminante cromo

Anexo 07:

FOTOGRAFÍAS



Foto N° 1. Trabajos realizados en los ambientes del Laboratorio de Smallvill SAC. Uso del agitador magnético para la agitación de las pruebas y también del potenciómetro para la medición del pH de la muestra.



Foto N° 2. Reducción Química, En esta etapa se nota la diferencia de colores en las soluciones, los cuales manifiestan la reacción de la reducción del cromo producida por el cambio de valencia de Cr+6 a Cr+3



Foto N° 3. Neutralización Química, El cambio de la coloración de verde oscuro proveniente de la primera etapa a verde claro (verde nilo), se debe a la adición de la cal para precipitar el cromo en forma de hidróxido.



Foto N° 4. Agitador mecánico SHAKER, se colocan los reactores (matraces erlenmeyer) sobre este y se sujetan con resortes para luego ser agitadas hasta 400 rpm. Es un equipo apropiado para experimentos simultáneos (diseño experimental, otros).



Foto N° 5. Eficiencia del tratamiento del cromo en efluentes. Nótese con claridad la presencia del cromo Cr+6 (solución amarilla), luego es reducido a Cr+3 (solución verde oscuro), para que finalmente sea precipitada como hidróxido crómico. La sedimentación nos permite apreciar una solución transparente indicando ausencia de iones cromo.



Foto N° 6. Pruebas de sedimentación en probetas de 1 litro. Se muestra la claridad y transparencia de la solución final que resulta después de la sedimentación del precipitado

final.

Anexo 08:

ANÁLISIS QUÍMICO

Consultar formato impreso

Anexo 09:

LEYES AMBIENTALES

APRUEBA LOS NIVELES MAXIMOS PERMISIBLES PARA EFLUENTES LÍQUIDOS PARA LAS ACTIVIDADES MINERO – METALÚRGICAS

Resolución Ministerial N° 011-96-EM/VMM (13.ene.1996)

CONSIDERANDO:

Que, el artículo 226° del Texto Único Ordenado de la Ley General de Minería, aprobado por Decreto Supremo N° 014-92-EM, establece que la autoridad competente para la aplicación de las disposiciones contenidas en el Decreto Legislativo N° 613 - Código del Medio Ambiente referidas a la actividad minera y energética, es el Sector Energía y Minas;

Que, los Estudios de Impacto Ambiental correspondientes a la actividad minero-metalúrgica deben estar formulados en base a los Niveles Máximos Permisibles que el Ministerio de Energía y Minas apruebe;

Que, los Programas de Adecuación y Manejo Ambiental tienen como objetivo que los titulares de la actividad minero-metalúrgica logren reducir sus niveles de contaminación ambiental hasta alcanzar los Niveles Máximos Permisibles;

Que, es necesario establecer los Niveles Máximos Permisibles de los elementos contenidos en los efluentes líquidos de la industria minero-metalúrgica con la finalidad de controlar los vertimientos producto de sus actividades y contribuir efectivamente a la protección ambiental;

De conformidad con la Disposición Complementaria del Reglamento aprobado por Decreto Supremo N° 016 -93-EM, sustituida por el artículo 4° del Decreto Supremo N° 059 -93-EM;

Con la opinión favorable del Director General de Asuntos Ambientales, Director General de Minería y el Viceministro de Minas;

SE RESUELVE:

Artículo 1°.- Aprueba los Niveles Máximos Permisibles para Efluentes Líquidos

Aprobar los Niveles Máximos Permisibles para efluentes líquidos minero metalúrgicos.

Artículo 2°.- Niveles Máximos Permisibles

Los Niveles Máximos Permisibles a los cuales se sujetarán las Unidades Minero-Metalúrgicas están señalados en el Anexo 1. Las Unidades Mineras en Operación y aquellas que reinician sus operaciones podrán sujetarse a lo señalado en el Anexo 2, siguiendo lo establecido en el Decreto Supremo N° 016-93-EM. Estos Anexos forman parte de la presente Resolución Ministerial.

Regístrese, comuníquese y publíquese

AMADO YATACO MEDINA

Ministro de Energía y Minas

Anexo 10:

VALORES MÁXIMOS DE EMISIÓN PARA LAS UNIDADES MINERAS EN OPERACIÓN O QUE REINICIAN OPERACIONES

PARÁMETRO	VALOR EN CUALQUIER MOMENTO	VALOR PROMEDIO ANUAL
PH	Mayor que 5,5 y menor que 10,5	Mayor que 5,5 y menor que 10,5
Sólidos suspendidos (mg/l)	100	50
Plomo (mg/l)	1	0,5
Cobre (mg/l)	2	1
Zinc (mg/l)	6	3
Fierro (mg/l)	5	2
Arsénico (mg/l)	1	0,5
Cianuro total (mg/l)	2	1

Anexo 11:

MINISTERIO DE ENERGÍA Y MINAS SERVIDUMBRES, SEGURIDAD Y MEDIO AMBIENTE

DIRECCIÓN GENERAL DE ELECTRICIDAD

1995-10-09.- D.S. N° 31-95-EM.-Precisan los alcances de las servidumbres de embalses de agua para fines energéticos, industriales y mineros. (1995-10-10)

DECRETO

EL PRESIDENTE DE LA REPÚBLICA

CONSIDERANDO:

Que, el Artículo 66° de la Constitución Política del Perú establece que los recursos naturales, renovables y no renovables, son patrimonio de la Nación. El Estado es soberano en su aprovechamiento;

Que, el agua constituye un recurso natural no renovable, cuyo dominio por el Estado, de acuerdo con el Artículo 1° de la Ley General de Aguas, aprobada por Decreto Ley N° 17752, es inalienable e imprescriptible; estableciéndose, asimismo, que no hay propiedad privada de las aguas ni derechos adquiridos sobre ellas;

Que, además, el inciso g) del Artículo 4° de la misma Ley señala que las disposiciones de dicho cuerpo legal comprenden las aguas de los lagos, lagunas y embalses de formación natural o artificial;

Que, el Artículo 27°, Título III, de la Ley General de Aguas, establece un orden de preferencia en el uso de las aguas, considerando como cuarta prioridad el uso de dicho recurso natural para usos energéticos, industriales y mineros;

Que, en consecuencia, el uso del agua para fines energéticos, industriales y mineros no impide que las aguas de los lagos, lagunas y embalses de formación natural o artificial sean destinadas a otros usos como la satisfacción de necesidades primarias y abastecimiento de poblaciones, la cría y explotación de animales y la agricultura en la forma prevista por el Título III de la Ley General de Aguas;

Que, de otro lado, el inciso a) del Artículo 110° de la Ley de Concesiones Eléctricas, aprobada por Decreto Ley N° 25844, permite la constitución de servidumbres de embalses;

De conformidad con el inciso 8) del Artículo 118° de la Constitución Política del Perú;

DECRETA:

Artículo 1°.- Precísase que las servidumbres de embalses de agua para fines energéticos, industriales y mineros no impiden la constitución de servidumbres o el uso de las aguas para la satisfacción de necesidades primarias y abastecimiento de poblaciones, la cría y explotación de animales y la agricultura, respetándose el orden de preferencia y condiciones que establece el Título III de la Ley General de Aguas.

Artículo 2°.- El presente Decreto Supremo será refrendado por los Ministros de Energía y Minas y de Agricultura.

Dado en la Casa de Gobierno, en Lima, a los nueve días del mes de octubre de mil novecientos noventa y cinco.

ALBERTO FUJIMORI FUJIMORI,

Presidente Constitucional de la República.

AMADO YATACO MEDINA,

Ministro de Energía y Minas.

ABSALON VASQUEZ VILLANUEVA

Ministro de Agricultura.

DECRETO SUPREMO N° 31-95-EM

Tabla 29. Límites de calidad de agua vigentes en el Perú de acuerdo a la Ley General de Aguas

D.L. No. 17752, incluyendo las modificaciones de los Artículos 81 y 82 del Reglamento de los Títulos I, II, III, según el D.S. No. 007-83-SA, publicado el 11 de marzo de 1983.

LÍMITES DE SUSTANCIAS POTENCIALMENTE PELIGROSAS

PARÁMETRO	UNIDAD	USO DE RECURSO DE AGUA		
		I	II	III
Selenio	mg/l	0,01	0,01	0,05
Mercurio	mg/l	0,002	0,002	0,01
P.C.B.	mg/l	0,001	0,001	(3)
Cadmio	mg/l	0,01	0,01	0,05
Cromo	mg/l	0,05	0,05	1,00
Niquel	mg/l	0,002	0,002	(3)
Cobre	mg/l	1,0	1,0	0,50
Plomo	mg/l	0,05	0,05	0,1
Zinc	mg/l	5,0	5,0	25,0
Cianuros (CN)	mg/l	0,2	0,2	(3)
Fenoles	mg/l	0,0005	0,001	(3)
Sulfuros	mg/l	0,001	0,002	(3)
Arsénico	mg/l	0,1	0,1	0,2
Nitratos (N)	mg/l	0,01	0,01	0,1
Pesticidas		(6)	(6)	(6)

ESPECIFICACIONES:

I. Aguas de abastecimiento doméstico con simple desinfección.

II. Aguas de abastecimiento doméstico con tratamiento equivalente a procesos combinados de mezcla y coagulación, sedimentación, filtración y cloración aprobados por el Ministerio de Salud.

III. Aguas para riego de vegetales de consumo crudo y bebida de animales.

(3): Valores a ser determinados. En caso de sospechar su presencia se aplicará los valores de la columna V provisionalmente.

(6): Para cada uso se aplicará como límite los criterios de calidad de aguas establecidos por el

Environmental Protection Agency de los Estados Unidos de Norteamérica.

Anexo 12:

CODIGO DEL MEDIO AMBIENTE Y LOS RECURSOS NATURALES

DECRETO LEGISLATIVO N° 613 (1)

EL PRESIDENTE DE LA REPUBLICA

POR CUANTO:

Que, la Ley N° 25238 creó la Comisión Revisora del Proyecto de Código del Medio Ambiente y los Recursos Naturales y facultó al Poder Ejecutivo para que, mediante Decreto Legislativo, promulgue dicho Código;

Que, la mencionada Comisión Revisora ha presentado para su promulgación, el Proyecto de Código del Medio Ambiente y los Recursos Naturales;

De conformidad con los artículos 188° y 21°, inc. 10, de la Constitución Política del Perú;

Con el voto aprobatorio del Consejo de Ministros y, Con cargo de dar cuenta al Congreso.

Ha dado el Decreto Legislativo siguiente:

Artículo 1°.- Promúlgase el Código del Medio Ambiente y los Recursos Naturales aprobado por la Comisión Revisora creada por la Ley N° 25238 según el texto adjunto, que consta de 145 artículos y 3 disposiciones transitorias.

TÍTULO PRELIMINAR

I. Toda persona tiene el derecho irrenunciable a gozar de un ambiente saludable, ecológicamente equilibrado y adecuado para el desarrollo de la vida, y asimismo, a la preservación del paisaje y la naturaleza. Todos tienen el deber de conservar dicho ambiente.

Es obligación del Estado mantener la calidad de vida de las personas a un nivel compatible con la dignidad humana. Le corresponde prevenir y controlar la contaminación ambiental y cualquier proceso de deterioro o depredación de los recursos naturales que pueda interferir en el normal desarrollo de toda forma de vida y de la sociedad. Las personas están obligadas a contribuir y colaborar inexcusablemente con estos propósitos.

II. El medio ambiente y los recursos naturales constituyen patrimonio común de la Nación. Su protección y conservación son de interés social y pueden ser invocados como causa de necesidad y utilidad pública.

III. Toda persona tiene derecho a exigir una acción rápida y efectiva ante la justicia en defensa del medio ambiente y de los recursos naturales y culturales.

Se puede interponer acciones, aún en los casos en que no se afecte el interés económico del demandante o denunciante. El interés moral autoriza la acción aún cuando no se refiera directamente al agente o a su familia.

Nota: Véase Primera Disposición Complementaria del Decreto Legislativo N° 757.

IV. El territorio de la república comprende a su patrimonio ambiental.

V. Son actividades ilegales, violatorias de los derechos a la salud y a un medio ambiente saludable, el movimiento transfronterizo de residuos o desechos.

Nota: Derogado por el inciso a) de la Primera Disposición Final del Decreto

Legislativo N° 757 - Ley Marco para el Crecimiento de la Inversión Privada. El Peruano: 13.11.1991.

VI. Toda persona tiene el derecho de participar en la definición de la política y en la adopción de las medidas de carácter nacional, regional y local relativas al medio ambiente y a los recursos naturales. De igual modo, a ser informada de las medidas o actividades que puedan afectar directa o indirectamente la salud de las personas o de la integridad del ambiente y los recursos naturales.

Todos están obligados a proporcionar a las autoridades las informaciones que éstas requieran en el ejercicio de sus atribuciones para el control y vigilancia del medio ambiente.

VII. El ejercicio del derecho de propiedad, conforme al interés social, comprende el deber del titular de actuar en armonía con el medio ambiente.

VIII. Es deber del Estado formar conciencia acerca de la importancia del medio ambiente, promoviendo la transmisión de los conocimientos, el desarrollo de las habilidades y destrezas y la formación de valores, en torno de los procesos ecológicos esenciales, los sistemas vitales de la diversidad biológica y del uso sostenido de los recursos.

La educación ambiental es parte integrante de los programas educativos en todos los niveles.

IX. Ninguna consideración o circunstancia pueden legitimar o excusar acciones que pudieran implicar el exterminio de especies o subespecies vegetales o animales.

X. Las normas relativas a la protección y conservación del medio ambiente y sus recursos son de orden público.

XI. El mantenimiento de los procesos ecológicos esenciales, la preservación de la diversidad genética y la utilización sostenida de las especies, de los ecosistemas y de los recursos naturales renovables en general, es de carácter obligatorio.

La utilización de los recursos naturales no renovables debe efectuarse en condiciones racionales y compatibles con la capacidad de depuración o recuperación del ambiente y de regeneración de dichos recursos.

XII. Este Código prevalece sobre cualquier otra norma legal contraria a la defensa del medio ambiente y los recursos naturales.

POR TANTO:

Mando se publique y cumpla y se dé cuenta al Congreso.

Dado en la Casa de Gobierno, en Lima, a los siete días del mes de setiembre de

Generalities	
Product name	Superfloc A-110
Chemical Family	Polyacrylamide Polimer
Physical Properties	
Appearance	Free- flowing of white granular powder
Bulk density compacted	800 +- 50 g/lt
pH of operation	6-13
Particle size	95% between 1.7 – 0.15 mm
Solution viscosities	0.50% = 700 cps
	0.25 % = 350 cps
	0.10 % = 150 cps
% Volatile	7 – 12 (by vol. In the water)
Packages	Bags of 25 kg

Advantages

- Easily water soluble
- Highly faster sedimentation performance
- Reduces and avoid inorganic salts use
- Economical use. Effective with very low dosages
- Works in a wide pH range without change the pH system
- Stock more product because it is a dried chemical and has got along shelf life

Precautions

- It can irritate eyes and skin
- Wear rubber gloves, chemical goggles and protective clothing when handling

Stock solution

Preparation. To obtain homogeneous solutions, efficient dispersion is necessary. The most convenient methods of dispersing this product is a dry powder feeder unit. Solutions should be made up at 0.1 -0.13 % solids. Make up water temperatures should be between 10°C and 40°C for optimum product performance. Following dispersion into agitated water, stirring should continue for one hour to ensure complete dissolution. Stirring should be carried out by a propeller type stirrer with a speed of 200-500 rpm.

Application

For optimum results, polymer should be added as a diluted solution about 0.1% or less. Polymer should be added at a point of turbulence to ensure a complete mix.

Treatments Level

- Flocculants : 0.2 to 10 mg/l
- Flocculants aids : 0.05 to 1 mg/l

- Filtration aids : 0.01 to 0.1 mg/l

Sludge conditioning agents : 10 – 200 mg/l

Principle uses

- Raw water treatment: For clarification, cold lime softening
- Waste water treatment: API separator, air flotation, primary clarification, sludge thickening, sludge dewatering
- Cytec Industries Inc. All Rights Reserved