



**FACULTAD DE INGENIERÍA GEOGRÁFICA, AMBIENTAL Y ECOTURISMO**

REMOCION DE MANGANESO POR PROCESOS DE OZONIZACIÓN EN  
DRENAJES ÁCIDOS DE MINA DE LA RELAVERA QUIULACOCKA, CERRO DE  
PASCO, 2022

**Línea de investigación:**

**Tecnologías para residuos y pasivos ambientales. Biorremediación**

Tesis para optar el título profesional de Ingeniero Ambiental

**Autor:**

Urbano Paccho, Gabriel Galindo

**Asesor:**

Vásquez Aranda, Ahuber Omar  
(ORCID: 0000-0002-2873-6752)

**Jurado:**

Osorio Rojas, Eberarbo Antonio  
Gómez Escriba, Benigno Paulo  
Aylas Humareda, Maria del Carmen

**Lima - Perú**

**2023**



## REPORTE DE ANÁLISIS DE SIMILITUD

Archivo:	1A-URBANO PACCHO GABRIEL GALINDO -INGENIERIA AMBIENTAL-2022
Fecha del análisis:	09/01/2023
Operador del programa informático:	Gamarra Jiménez, David Milton
Correo del operador del Programa informático:	dgamarra@unfv.edu.pe
Porcentaje:	23 %
Título	<b>REMOCION DE MANGANESO POR PROCESOS DE OZONIZACIÓN EN DRENAJES ÁCIDOS DE MINA DE LA RELAVERA QUIULACocha, CERRO DE PASCO, 2022</b>
Asesor:	Vásquez Aranda, Ahuber Omar
Enlace:	<a href="https://secure.arkund.com/old/view/148246158-950329-416105#HdHBagMxDIThd9nzUGxJlqy8SumhhLbsobnkWPru/bcE7XrID2YgP8f387i9Dk1NHuOa62iMM8EsJpliNtOaklv/v6ETOqETOqETOqETyrVBDWrXGWpQgxUoAY1KFcOdahD/fqGOtShDnWoQ1kHNKABDWhcO2hAAxrQgJJa0AXlhgv2LROtKEUnKtGIQvShDm0o46IKTShCD2rQghJ0oAINQuQTTzrhZBNMsHkErtEKJnLtFwrtNikVmltrVYqh3lqTenKUC4ly1JuZatUQzVVpnJVqJYqVey3qrW1h/bULm3OLX5DPdWmdnWolzrVpd7qftPxPL8e5+d5f3/cP47beDHjX7BYY3tUtv3+AQ==">https://secure.arkund.com/old/view/148246158-950329-416105#HdHBagMxDIThd9nzUGxJlqy8SumhhLbsobnkWPru/bcE7XrID2YgP8f387i9Dk1NHuOa62iMM8EsJpliNtOaklv/v6ETOqETOqETOqETyrVBDWrXGWpQgxUoAY1KFcOdahD/fqGOtShDnWoQ1kHNKABDWhcO2hAAxrQgJJa0AXlhgv2LROtKEUnKtGIQvShDm0o46IKTShCD2rQghJ0oAINQuQTTzrhZBNMsHkErtEKJnLtFwrtNikVmltrVYqh3lqTenKUC4ly1JuZatUQzVVpnJVqJYqVey3qrW1h/bULm3OLX5DPdWmdnWolzrVpd7qftPxPL8e5+d5f3/cP47beDHjX7BYY3tUtv3+AQ==</a>



**Mg. Jhoana Juliana Rivera Murillo**

Jefa de la Oficina de Grados y Gestión del Egresado



FACULTAD DE INGENIERÍA GEOGRÁFICA, AMBIENTAL Y ECOTURISMO

REMOCION DE MANGANESO POR PROCESOS DE OZONIZACIÓN  
EN DRENAJES ÁCIDOS DE MINA DE LA RELAVERA  
QUIULACOCHA, CERRO DE PASCO, 2022

**Línea de Investigación**

Tecnologías para residuos y pasivos ambientales. Biorremediación.

Tesis para optar el Título Profesional de Ingeniero Ambiental

**AUTOR (A):**

Urbano Paccho, Gabriel Galindo

**ASESOR:**

Vásquez Aranda, Ahuber Omar

ORCID:0000-0002-2873-6752

**JURADO:**

Osorio Rojas, Eberarbo Antonio

Gómez Escriba, Benigno Paulo

Aylas Humareda, Maria del Carmen

**Lima – Perú**

**2023**

**Dedicatoria**

Al eterno amor, confianza y esfuerzo de mis padres Saturnino Urbano Celis y Eugenia Paccho Rivera; al respaldo, preocupación y comprensión de mis hermanos y hermanas: María y Reyna; y a Dios por alumbrarme y guiarme por el sendero de la vida.

### **Agradecimientos**

Agradezco a mi asesor de tesis el Mg. Ahuber Omar Vasquez Aranda por ser el profesional que permitió aplicar los conocimientos adquiridos en la Universidad y segundo a todas las empresas que labore y laboro, porque a través de sus actividades me permitió conocer la problemática ambiental y cuya experiencia contribuyó en desarrollar mi tesis.

## ÍNDICE

DEDICATORIA.....	1
AGRADECIMIENTOS.....	2
RESUMEN.....	9
ABSTRACT.....	10
1. Introducción.....	11
1.1 Descripción y formulación del problema.....	12
1.1.1. Descripción del problema.....	12
1.1.2. Formulación del Problema.....	13
1.2 Antecedentes.....	13
1.2.1. Antecedentes internacionales.....	14
1.2.2. Antecedentes Nacionales.....	18
1.3 Objetivos.....	23
1.3.1. Objetivo general.....	23
1.3.2. Objetivos específicos.....	23
1.4 Justificación.....	23
1.5 Hipótesis.....	25
1.5.1. Hipótesis general.....	25
1.5.2. Hipótesis específicas.....	25
II. Marco Teórico.....	26
2.1 Marco teórico.....	26
2.1.1. Metales Disueltos.....	26
2.1.2. Contaminación de Aguas por Metales Pesados.....	26
2.1.3. Efluentes Industriales de la Actividad Minera.....	27
2.1.4. Drenaje Acido de Mina.....	27
2.1.5. Etapas de Formación del DAM.....	28
2.1.6. Clases de DAM.....	30
2.1.7. Remoción de Metales Pesados.....	31
2.1.8. Oxidación - Filtración.....	33
2.1.9. Oxidación.....	33
2.1.10. Manganeso.....	35

2.1.11.	Precipitación de Manganeso .....	35
2.1.12.	Formas del Manganeso en el Agua.....	35
2.1.13.	Propiedades Fisicoquímicas del Manganeso .....	36
2.1.14.	Toxicidad del Manganeso .....	36
2.1.15.	Ozono.....	37
2.1.16.	Propiedades del Ozono .....	38
2.1.17.	Generación del Ozono.....	39
2.1.18.	Aplicación del Ozono como POA.....	40
2.1.19.	Métodos convencionales para la Remoción de Mn .....	41
2.1.20.	Ozonización .....	41
2.1.21.	Proceso de Ozonización para Remover Mn.....	42
2.1.22.	Origen de los Relaves .....	43
2.1.23.	Tipos de Relaves .....	44
2.1.24.	Características de los Relaves .....	44
2.1.25.	Relavera Quiulacocha .....	45
2.1.26.	Manejo de Relaves .....	46
2.2	Marco conceptual .....	47
2.3	Marco Legal Ambiental .....	48
III.	Método.....	54
3.1	Tipo y Diseño de investigación.....	54
3.2	Ámbito temporal y espacial.....	54
3.2.1.	Ámbito temporal .....	54
3.2.2.	Ámbito espacial .....	54
3.3	VARIABLES.....	55
3.3.1.	Variable Independiente .....	55
3.3.2.	Variable Dependiente.....	55
3.4	Población y muestra .....	57
3.4.1.	Población.....	57
3.4.2.	Muestra .....	57
3.5	Técnicas e Instrumentos para la Recolección de Datos .....	57
3.5.1.	Técnicas .....	57
3.5.2.	Instrumentos.....	57

	5
3.5.3. Equipos .....	57
3.6 Procedimientos .....	58
3.6.1. Toma de Muestras y Medición en campo .....	58
3.6.2. Características del DAM y Corridas Experimentales .....	59
3.6.3. Determinación de Parámetros Físicoquímicos.....	60
3.6.4. Determinación de las Eficiencias.....	61
3.7 Análisis de datos.....	62
IV. Resultados.....	63
4.1 Caracterización del DAM.....	63
4.2 Niveles de remoción de Manganeso.....	63
4.3 Eficiencias alcanzadas por cada pH .....	72
4.4 Análisis Estadístico.....	76
4.5 Contrastación de hipótesis de investigación.....	83
V. Discusión de Resultados .....	85
VI. Conclusiones.....	88
VII. Recomendaciones .....	89
VIII. Referencias Bibliográficas .....	90
IX. Anexos .....	93

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Propiedades Fisicoquímicas del Manganeso.....	36
<b>Tabla 2.</b> Potencial de Reducción de las Especies más Oxidantes.....	39
<b>Tabla 3.</b> Especies Oxidantes y su Potencial Redox.....	40
<b>Tabla 4.</b> Oxidación de Manganeso con Ozono.....	42
<b>Tabla 5.</b> Operacionalización de Variables.....	56
<b>Tabla 6.</b> Resultados iniciales de la caracterización del Drenaje Acido de Mina.....	63
<b>Tabla 7.</b> Resultados de Remoción de Manganeso a pH 3.....	64
<b>Tabla 8.</b> Resultados de Remoción de Manganeso a pH 4.....	66
<b>Tabla 9.</b> Resultados de Remoción de Manganeso a pH 5.....	67
<b>Tabla 10.</b> Resultados de Remoción de Manganeso a pH 8.....	68
<b>Tabla 11.</b> Resultados de Remoción de Manganeso a pH 10.....	70
<b>Tabla 12.</b> Eficiencias alcanzadas a pH 3.....	71
<b>Tabla 13.</b> Eficiencias alcanzadas a pH 4.....	73
<b>Tabla 14.</b> Eficiencias alcanzadas a pH 5.....	73
<b>Tabla 15.</b> Eficiencias alcanzadas a pH 8.....	74
<b>Tabla 16.</b> Eficiencias alcanzadas a pH 9.....	75
<b>Tabla 17.</b> Eficiencias alcanzadas a pH 10.....	75
<b>Tabla 18.</b> Resultados de aplicación del tratamiento en concentraciones como en eficiencia de remoción con mejores resultados.....	76
<b>Tabla 19.</b> Agrupación de resultados de aplicación de ozonización para la remoción de Manganeso presente en los Drenajes Ácidos de Mina en la Relavera Quiulacocha .....	77
<b>Tabla 20.</b> Resultados de aplicación del tratamiento en concentraciones como en eficiencia de remoción con mejores resultados.....	79
<b>Tabla 21.</b> Prueba de Comparación Tukey .....	82

<b>Tabla 22.</b> Contrastación de Hipótesis de Investigación.....	84
---	----

**ÍNDICE DE FIGURAS**

<b>Figura 1</b> Etapas de Formación de Aguas Ácidas .....	30
<b>Figura 2</b> Formación de la Molecula de Ozono .....	37
<b>Figura 3</b> Relavera Quiulacocha.....	46
<b>Figura 4</b> Comportamiento del Manganeso a diferentes tiempos y pH 3 .....	65
<b>Figura 5</b> Comportamiento del Manganeso a diferentes tiempos y pH 4 .....	66
<b>Figura 6</b> Comportamiento del Manganeso a diferentes tiempos y pH 5 .....	67
<b>Figura 7</b> Comportamineto del Manganeso a diferentes tiempos y pH 8 .....	69
<b>Figura 8</b> Comportamiento del Manganeso a diferentes tiempos y pH 9 .....	70
<b>Figura 9</b> Comportamiento del Manganeso a diferentes tiempos y pH 10 .....	72
<b>Figura 10</b> Resultados de aplicación para prueba de distribución de datos .....	80
<b>Figura 11</b> Verificación de homogeneidad de varianzas del tratamiento aplicado .....	81
<b>Figura 12</b> Comparación Tukey según remoción por tratamientos aplicados .....	83

## RESUMEN

Los Drenajes Ácidos de Mina (DAM) presentan altas concentraciones de metales pesados en solución acida que son tóxicos para los diferentes organismos por su capacidad de bioacumulación que poseen, donde se sabe que la mayoría de ellos pueden precipitar mediante tratamientos convencionales a excepción del Manganeseo (Mn), quien requiere de un pH elevado para su precipitación. El objetivo principal del estudio se basó en la remoción de Mn presente en el DAM, tratando de cumplir con los Limite Máximos Permisibles para descarga en cuerpos de agua dulce, en tal sentido se planteó un desarrollo metodológico basado en aplicación de ozono con una dosis de 100 mg/h para la oxidación y mineralización, así mismo, para medir las eficiencias del tratamiento se trabajó en medio ácido y alcalino con pH de 3, 4, 5, 8, 9 y 10; y tiempos de contacto de 5, 10, 15, 20 y 30 minutos. De acuerdo a los resultados finales obtenidos, el tiempo óptimo para los seis pH antes mencionados fue de 30 minutos, cuyas concentraciones bajaron de 105.76 mg/l hasta 43.74, 35.46, 26.35, 0.54, 0.54 y 0.50 mg/l respectivamente. En cuanto a las eficiencias para 30 minutos de contacto con el ozono, estas variaron de igual manera según el pH trabajado, así tenemos que para pH 3 se obtuvo una eficiencia del 58.64%, para pH 4 el 66.47%, para pH 5 el 75.08%, para pH 8 el 99.49%, para pH 9 el 99.49% y finalmente para pH 10 el 99.53%. De los seis niveles de pH trabajados se puede concluir que el medio alcalino (8, 9 y 10) resultó ser el ideal para la remoción de Manganeseo por el cual se llegó a cumplir con el Límite Máximo Permisible (2.0 mg/l), con concentraciones finales de 0.54, 0.54 y 0.50 mg/l respectivamente y eficiencias de 99.49%, 99.49% y 99.53% respectivamente.

*Palabras clave:* drenaje ácido de mina, ozonización, manganeseo.

## ABSTRACT

Acid Mine Drainage (AMD) have high concentrations of heavy metals in acid solution that are toxic to different organisms due to their bioaccumulation capacity, where it is known that most of them can precipitate through conventional treatments with the exception of Manganese (Mn), which requires a high pH for its precipitation. The main objective of the study was based on the removal of Mn present in the AMD, trying to comply with the Maximum Permissible Limit for discharge into freshwater bodies, in this sense a methodological development based on the application of ozone with a dose of 100 mg/h for oxidation and mineralization, likewise, to measure the efficiencies of the treatment, it was worked in acid and alkaline medium with pH of 3, 4, 5, 8, 9 and 10; and contact times of 5, 10, 15, 20 and 30 minutes. According to the final results obtained, the optimum time for the six aforementioned pH was 30 minutes, whose concentrations dropped from 105.76 mg/l to 43.74, 35.46, 26.35, 0.54, 0.54 and 0.50 mg/l respectively. Regarding the efficiencies for 30 minutes of contact with ozone, these varied in the same way according to the pH worked, thus we have that for pH 3 an efficiency of 58.64% was obtained, for pH 4 66.47%, for pH 5 75.08 %, for pH 8 99.49%, for pH 9 99.49% and finally for pH 10 99.53%. From the six pH levels worked, it can be concluded that the alkaline medium (8, 9 and 10) turned out to be the ideal one for the removal of Manganese for which the Maximum Permissible Limit (2.0 mg/l) was met, with final concentrations of 0.54, 0.54 and 0.50 mg/l respectively and efficiencies of 99.49%, 99.49% and 99.53% respectively.

*Keywords:* acid mine drainage, ozonation, manganese.

## I. INTRODUCCIÓN

En Perú se referenció 4,867 personas que se encontraron expuestas a metales pesados, por el contacto que tuvieron con fuentes de agua que presentaban sustancias químicas que contenían manganeso y otros metales; los metales pesados son acumulativos y su exposición a estos metales tóxicos ocasionan problemas crónicos de salud. Las personas que fueron dañadas responsabilizan a los grandes proyectos mineros que operan, alterando la biodiversidad, biología y la geomorfología en todo el Perú, principalmente relacionado a la minería e hidrocarburos, sumado con la indiferencia del estado.

Dentro de las diversas causas de contaminación, la que destaca es gracias a las descargas de efluentes mineros, la cual contiene grandes concentraciones de manganeso entre otros metales, lo cual hace que estas aguas no seas óptimas para consumo humano, animales y regadío. El manganeso es un oligoelemento toxico para la salud en grades concentraciones, los iones de manganeso le dan su color rojo, turbidez, olor y sabor característico, facilitando la formación de biopelículas en las redes de distribución aumentando el riesgo de microorganismos (Becerra, 2022).

Las estrategias de remediación de los afluentes incluyen estrategias abióticas y bióticas, es así que los tratamientos abióticos constituyen básicamente el uso de neutralizantes químicos (NaOH, CaCO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>) y oxidantes (O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>) (Trujillo y Palomino, 2022). Gracias a su gran poder oxidante, el uso del ozono es recomendable para el tratamiento de aguas en la remoción de metales disueltos y la remoción de materia orgánica, lo que genera un ahorro en coagulantes y tiempos de retención, aunque este factor depende de la calidad del agua a tratar, ya que el ozono reacciona con algunos compuestos y genera sustancias tóxicas (Cieza y Zegarra, 2019).

## **1.1 Descripción y formulación del problema**

### 1.1.1 Descripción del problema

Muchos estudios realizados sobre el impacto de la minería sobre el ambiente han demostrado que los drenajes ácidos vienen siendo desde hace mucho tiempo uno de los principales problemas de contaminación de las aguas superficiales y subterráneas en diversas regiones del mundo, a su han demostrado que este problema puede continuar durante muchas décadas e inclusive cientos de años una vez terminado el ciclo productivo, así como el de reacciones. Los Drenajes ácidos son tóxicos en diversos grados para el hombre como un integrante de la naturaleza y de la biodiversidad en general, debido a su contenido en metales disueltos y componentes orgánicos de naturaleza soluble o insoluble (Aduvire, 2006).

En la región Pasco y Junín tenemos ríos importantes como el San Juan y Anticona quienes aportan con una series de contaminantes de naturaleza inorgánica hacia el rio Mantaro, sumado a ellos tenemos al río Yauli como otra fuente de contaminación por metales pesados como plomo, cadmio, manganeso, arsénico, fierro, cobre y antimonio que son perjudiciales para las personas aledañas porque hacen uso indirecto de estas aguas para el regado de sus cultivos y bebedero de sus animales (Loarte y Sanabria, 2015).

La región Pasco se conoce como la capital minera del Perú, en razón de sus yacimientos polimetálicos de plomo, zinc, plata y cobre, ubicados en los distritos de Yanacancha, Chaupimarca, Simón Bolívar, Tinyahuarco, Huayllay y Yarusyacán, en los cuales se cuenta con operaciones de doce empresas mineras y siete plantas de beneficio de minerales, de quienes se sabe generan impactos de forma directa e indirecta para el ambiente y la salud de las personas de la región y de las zonas aledañas donde se lleva a cabo dichas actividades. La laguna Quiulacocha es una de las más afectadas en el distrito de Simón Bolívar quien ha recibido durante muchos años descargas de relaves mineros y drenajes ácidos con contenido de metales pesados que incluyen al manganeso como uno de sus principales contaminantes y que requieren

ser tratados adecuadamente.

El manganeso es un elemento tóxico que por lo general podemos encontrarlo en los efluentes de muchas industrias, dentro de las actividades mineras tenemos las aguas de mina, con características neutras o ácidas (Drenaje Ácido de Mina-DAM). El Drenaje Acido de Mina se produce a partir de la oxidación de ciertos minerales sulfurados como por ejemplo la piritita ( $\text{FeS}_2$ ) como resultado de la exposición tanto al agua como al oxígeno durante la explotación y procesamiento de minerales con contenido de sulfuros metálicos y carbón (Sheoran et al., 2010).

El manganeso es un metal que ofrece cierta complejidad operativa para ser removido, ya que su especiación o estado de oxidación natural sobre la corteza terrestre lo podemos encontrar como: 2+, 3+ y 4+, en tal sentido pueden llegar a obtener una variada gama de óxidos con valencia mixta, dentro de las cuales las especies 3+ resultan ser las más inestables, así por ejemplo, dos iones  $\text{Mn}^{3+}$  pueden reaccionar e interactuar de forma espontánea para generar un ion de  $\text{Mn}^{2+}$  y otro ion de  $\text{Mn}^{4+}$ , donde el resultado de estos productos se presentan de forma más estables que las especies de  $\text{Mn}^{3+}$  originales (Hem, Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water, 1985).

Es conocido que el manganeso en altas concentraciones se convierte en un elemento metálico tóxico cuando es vertido a un cuerpo receptor y también presenta dificultades al comportarse como uno de los metales pesados más difíciles de remover o tratar en el agua asociado a su alta capacidad de solubilización que presenta en un amplio rango de pH, teniéndose que alcanzar niveles de pH superiores a 8.5, a fin de lograr eliminar el 99.9% de manganeso (Fernández et al., 2018).

### 1.1.2 Formulación del Problema

#### 1.1.2.1 Problema general

¿Cómo será la remoción de Manganeso por procesos de Ozonización en los Drenajes

## Ácidos de Mina de la Relavera Quiulacochoa, 2022?

### 1.1.2.2 Problemas específicos

- ¿Cómo estarán los niveles de los parámetros fisicoquímicos de los Drenajes Ácidos de Mina presente en la relavera Quiulacochoa?
- ¿Cuáles serán las concentraciones finales de Manganeso removido después del tratamiento por procesos de ozonización en los Drenajes Ácidos de Mina presente en la relavera Quiulacochoa?
- ¿Cómo será la eficiencia por procesos de ozonización en la remoción de Manganeso en los Drenajes Ácidos de Mina presente en la relavera Quiulacochoa?

## 1.2 Antecedentes

### 1.2.1 Antecedentes internacionales

Tewalt et al. (2005), en su artículo científico sobre: *“Use of ozone to remediate manganese from coal mine drainage waters”*, indica que el manganeso es un elemento metálico difícil de eliminar del drenaje de mina que tiene un pH ácido o neutro, a pesar de la predicción termodinámica de que el oxígeno en la atmósfera o en solución debe oxidar el manganeso disuelto ( $Mn^{2+}$ ) a un óxido o hidróxido, esto no sucede en soluciones acuosas ácidas. Es así que el ozono ( $O_3$ ) oxida  $Mn^{2+}$  a  $MnO_2$  ( $Mn^{4+}$ ). Para probar el método se instaló un tratamiento a escala piloto en la planta de tratamiento de drenaje ácido de mina a base de piedra caliza. El sistema de tratamiento de manganeso se puso en marcha con 10 pares de muestras de agua de drenaje de la mina, recolectadas antes y después del tratamiento con ozono, se analizaron para detectar manganeso y trazas de metales. Además de Mn, el tratamiento también debe precipitar como óxidos o hidróxidos: hierro, níquel, cobalto, plomo, plata, paladio, bismuto y talio. Concluyéndose que las concentraciones de manganeso disuelto en el efluente tratado se redujeron en un 98%, el hierro en un 99%, el cobalto en un 78% y níquel en un 8%. Las mediciones de los valores de Eh-pH en las

muestras de agua sometidas a tratamiento con ozono demuestran un cambio del campo de  $Mn^{2+}$  al campo de estabilidad del dióxido de manganeso ( $Mn^{4+}$ ).

Jongdee et al. (2017) en su artículo científico sobre: "*Manganese Removal from Aqueous Solution by Ozonation Process Designed by Box-Behnken Design (BBD)*", plantearon como objetivo investigar las interacciones en la remoción de manganeso de agua contaminada por oxidación a través de un proceso de ozonización. Es así que oxidó iones de manganeso ( $Mn^{2+}$ ) en solución a dióxido de manganeso ( $MnO_2$ ) en su forma sólida marrón, con el fin de reducir los niveles de iones de manganeso en el agua por debajo del límite aceptable para agua potable ( $0.05 \text{ mg L}^{-1}$ ). Los efectos independientes como la concentración inicial de manganeso ( $5, 10 \text{ y } 15 \text{ mg L}^{-1}$ ), pH inicial de soluciones ( $3, 4 \text{ y } 5$ ) y concentraciones de ozono ( $10.970, 21.945 \text{ y } 32.920 \text{ mg L}^{-1}$ ) influenciaron en el diseño de Box-Behnken (BBD) para buscar las condiciones óptimas e incluyeron los efectos principales y sus efectos. La concentración de ozono en el reactor incrementó con el aumento del tiempo de funcionamiento de un generador de ozono y aumentó linealmente a razón de  $2.194 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Obteniendo como resultado que todos los factores afectaron significativamente la tasa de eliminación de manganeso; la concentración inicial de manganeso se correlacionó negativamente, mientras que el pH y la concentración de ozono se correlacionaron positivamente con el porcentaje de eliminación. Además, el porcentaje de eliminación se redujo con el aumento de la concentración de ozono porque a niveles más altos de ozono, el  $MnO_2$  en forma sólida se convirtió en  $MnO_4$  y se volvió a disolver en una solución, un proceso conocido como sobreoxidación. Concluyéndose que la eficiencia de remoción de manganeso en la reacción de oxidación por proceso de ozonización en concentración inicial de manganeso de  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4.0 y concentración de ozono de  $21.945 \text{ mg L}^{-1}$  fue superior al 100%, lo cual indica que los iones de manganeso se pueden eliminar eficazmente del agua mediante ozonización.

Abdul et al. (2020), en su artículo científico sobre: *“The removal efficiency of iron and manganese from pre-ozonated groundwater using limestone filter”*, plantean como objetivo investigar la idoneidad de la piedra caliza para reducir el Fe y Mn de muestras de agua subterránea previamente ozonizadas mediante un estudio por lotes y un lecho de columna fijo. Dentro de la metodología se discuten los efectos de la dosificación de piedra caliza, la velocidad de agitación, el tiempo de contacto y el pH sobre la eficiencia de eliminación de Fe y Mn. Se prepararon muestras de agua subterránea previamente ozonizadas para presentar muestras reales de la planta de tratamiento de agua de Pintu Geng, así mismo se llevó a cabo una caracterización general tanto de las aguas subterráneas como de las calizas y se determinaron los puntos de penetración y agotamiento de la caliza. Obteniendo como resultado que la piedra caliza tiene un buen potencial para eliminar más del 90% de Fe y Mn en una dosis óptima de 40 g. El porcentaje de remoción para ambos metales también se vio afectado al cambiar el tiempo de contacto, donde la máxima remoción de Fe y Mn se observó a los 90 y 120 minutos, respectivamente, a pH 8 y velocidad de agitación de 350 rpm. El tiempo de penetración y el tiempo de agotamiento del Fe fueron 40 horas y 210 horas, respectivamente. Sin embargo, se observaron tiempos de ruptura (30 minutos) y tiempo de agotamiento (16 horas) más rápidos para la sorción de Mn. Concluyéndose que un proceso integrado de adsorción de ozono y piedra caliza mejoró significativamente la eliminación de Fe y Mn hasta un 99,5 % y un 92 %, respectivamente.

Seo et al., (2010), en su artículo científico sobre: *“Removal of Dissolved Heavy Metals in Abandoned Mine Drainage by Ozone Oxidation System”*, plantearon evaluar la oxidación del ozono de los iones disueltos de Fe, Mn,  $\text{SO}_4^{2-}$  y el color en drenajes mineros abandonados mediante la realización de una operación a escala de banco en varios tiempos de reacción en un reactor de ozono. Dentro de la metodología se recolectó el efluente de un drenaje de mina abandonada (AMD) cerca de la mina J en Jungsungun, el reactor de ozono

se hizo funcionar a tiempos de reacción de ozono de 10, 20 y 30 min con dosis de ozono de 0,0 y 2,4 g O<sub>3</sub>/h. Las muestras de cada efluente de la filtración de arena subsiguiente se recolectaron regularmente y se analizaron para pH, Fe, Mn, Al, Cr, Hg, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, alcalinidad, color, ORP, TDS y EC. Las concentraciones de Fe y Mn en el efluente del filtro de arena fueron inferiores a 0,1 mg/L, por debajo de las concentraciones de los estándares de calidad del agua potable de Corea (Fe, Mn < 0,30 mg/L). Las concentraciones de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> afluente no cambiaron notablemente durante esta oxidación con ozono. Cr y Hg en las aguas residuales sin tratar del drenaje minero abandonado no se detectaron en este estudio. Concluyéndose que la oxidación con ozono de los metales pesados disueltos y la posterior filtración con arena de los precipitados metálicos son una alternativa deseable para la eliminación de metales pesados en Drenajes Ácidos de Mina.

Rekhate y Srivastava (2021), en su artículo científico sobre: "*Effectiveness of O<sub>3</sub>/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process for detoxification of heavy metals in municipal wastewater by using RSM*", dentro de la metodología se usó la intensificación del tratamiento de aguas residuales mediante ozonización combinada y proceso Fenton (O<sub>3</sub>/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) para la eliminación de metales pesados tóxicos como plomo, cromo (VI), zinc y manganeso en las aguas residuales municipales reales. La Metodología de superficie de respuesta RSM se utilizó para optimizar los parámetros del proceso: concentración de ozono, pH inicial, Fe (II) y concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. El alto valor del coeficiente de determinación (R<sup>2</sup> = 0.9793 para Pb; 0.9824 para Zn; 0.9735 para Mn; 0.9724 para Cr (VI)) confirma que RSM predijo efectivamente el desempeño del proceso O<sub>3</sub>/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La eficiencia de remoción de metales pesados fue de 98.66% para Pb, 99.22% para Zn, 95,11 % para Mn y el 94,55 % para Cr (VI) obtenidos en condiciones optimizadas y se compararon con las eficiencias predichas por RSM. Concluyéndose que el enfoque de intensificación actual ha mejorado la eficiencia del tratamiento y resultó ser más rentable que la ozonización.

### 1.2.2 Antecedentes Nacionales

Becerra (2022), en su estudio sobre: *“Efecto de la Ozonificación en la Concentración de Hierro y Mmanganeso, de las Aguas del Río Tingo Maygasbamba - Bambamarca, influenciada por la Actividad Minera”*, planteó como uno de sus objetivos específicos: Determinar el rango óptimo de ozono, tiempo, para la reducción de hierro y manganeso. Dentro de la metodología empelada en esta investigación se procedió a considerar 4 puntos de muestreo, siendo la concentración inicial para el manganeso de 71,7 mg/L, y para el hierro de 382,5 mg/L con un pH de 2,8. Posteriormente se desarrolló la remoción del Fe y Mn empelando el ozono. Con los datos obtenidos se inició el ensayo aumentando el pH a la muestra de agua del río Tingo Maygasbamba, de pH ácido a un pH básico empelando soda cáustica 16,8 gr, con tiempos que oscilaron entre 5 a 50 minutos y concentraciones de 1,25 g/L hasta 12,5 g/L de Ozono. Concluyéndose que el proceso de la ozonificación es positivo para la remoción de Fe y Mn, ya que, para un pH de 8, en un tiempo de 5 minutos, la remoción fue óptima, alcanzando valores en Fe de 0,01 mg/L y de Mn de 0,05 mg/L.

Cieza y Zegarra (2019), en su investigación sobre: *“Efecto de la Aplicación del Ozono en la Concentración de Metales en Solución en el Agua del Río Hualgayoc – 2018”*, plantearon como uno de sus objetivos específicos: Determinar el pH y tiempo óptimo para la oxidación de metales en solución mediante el ozono. Dentro de la metodología empleada, se procedió a realizar un primer monitoreo de las aguas, en el puente Culquirumi del río Hualgayoc, obtenido como resultados de análisis: Mn = 32.06 mg/L, Fe = 17.77 mg/L y Zn = 19.95 mg/L valores que sobrepasan los ECA's nacionales para la categoría 3 de aguas (riego de vegetales y bebida de animales). Así mismo se determinó la relación óptima de ozono para la oxidación de metales en solución y se obtuvo que el pH óptimo es 8, en un tiempo de 11.6 minutos. Finalmente, el Mn se logró reducir a 0.107 mg/L, Fe a 0.011 mg/L

y el Zn a 0.064 mg/L. Concluyéndose en base a los resultados obtenidos que existe una diferencia entre las concentraciones iniciales y finales de metales en solución en las aguas del río x Hualgayoc, demostrando que, con la aplicación de ozono, se logra reducir la concentración de metales en solución.

De la Cruz (2019), en su investigación que desarrolló sobre: *“Efecto de la dosificación de lechada de Cal en la Remoción de Manganeso del agua de Mina UM Huarón, 2018”*, planteó como objetivo general: Determinar el efecto de la dosificación de lechada de cal en la remoción del manganeso del agua de mina de la UM Huarón 2018. Dentro de la metodología empleada en esta investigación la técnica empleada para remover el manganeso fue la precipitación química mediante la adición de lechada de cal; para lo cual se procedió a realizar la caracterización del afluente minero, los experimentos en pruebas de jarras, y finalmente se analizó las muestras en el laboratorio Bureau Veritas del Perú S.A. El método empleado fue óptimo ya que se alcanzó la remoción de Mn, obteniendo como resultado que la concentración del manganeso en el agua de mina sin tratar fue de 19.4748 mg/L y en el efluente tratado fue de 0.0833 mg/L. Concluyéndose que la dosificación de lechada de cal presenta efectos positivos para la remoción del manganeso del agua de mina de la UM Huarón logrando una remoción del 99.57% de Manganeso, con un pH de 10.5 y una dosis de lechada de cal de 3.2 mL (equivale a 107.84 mg/L de cal), el nivel de acidez (pH) está relacionado con la eficiencia de remoción del manganeso y metales pesados.

Gonzáles (2021), en su investigación que realizó sobre: *“Mitigación del cianuro presente en los Efluentes de los Relaves Mineros mediante Procesos de Oxidación por Ozono en el Sector de Pequeña Minera-Arequipa”*, planteó como objetivo general: Mitigar el cianuro presente en los efluentes de los relaves mediante procesos de oxidación por ozono en el sector de Secocha-Arequipa. Dentro de la metodología usada en esta investigación, se

diseñó una planta piloto la cual consta de un tanque de 0.2 m<sup>3</sup> de capacidad con un agitador interno formado por dos hélices a distintas alturas conectado a un variador de frecuencia. El ingreso del agua a tratar al tanque se da mediante una tolva superior que descarga a la mitad de la altura del tanque, logrando una mezcla más homogénea. Dentro del tanque se instaló un pH-metro que, mediante un PLC, permite controlar la dosificación de la lechada de cal y mantener de este modo la alcalinidad en el valor deseado. La lechada de cal proviene de una derivación de la propia planta de tratamiento y se alimenta por la parte superior. Paralela a la tubería de la lechada se instaló otra para la dosificación del ozono disuelto al 2,5 %, en la misma tolva. El agua tratada es expulsada por un rebosadero situado en la parte superior del tanque desde donde se recogieron las distintas muestras para su análisis. El agua eliminada se evacua mediante una canaleta hasta una pequeña “balsa” donde el floculo de precipitado, formado por hidróxido de cobre y dióxido de manganeso, termina depositándose. Se trabajó con cuatro muestras de cianuro de sodio a una exposición de ozono, en 5 tiempos de 0 min, 20 min, 40 min, 60 min, y 80 min, a temperaturas de 20°C, 27°C, 45°C, 45°C y 55°C. El ozono es una alternativa para degradar el cianuro a diferentes temperaturas, del tratamiento realizado al cianuro de sodio a distintas temperaturas, se obtuvo que la temperatura de 20°C alcanzó una mayor reducción del contaminante con un tiempo de 80 minutos de 3.93 milimol/L en comparación con las otras temperaturas de 27°C, 45°C y 55°C las cuales lograron una concentración de 9.28, 12.08 y 16.20 milimol/L respectivamente al mismo tiempo de 80 minutos.

Ávila y Casachagua (2012), en su investigación que realizó sobre: “*Obtención de Resinas de Manganeso para Intercambiadores Iónicos por Oxidación de sales de manganeso con ozono*”, planteó como objetivo general: Obtener resinas de dióxido de manganeso para intercambiadores iónicos por oxidación de sales de sulfato de manganeso con ozono mediante proceso de ozonización. Dentro de la metodología empleada en esta

investigación, se empleó solución de sulfato de manganeso, que fue oxidado a diferentes concentraciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y temperatura, obteniéndose resultados de manganeso que disminuyen inversamente proporcional en función al tiempo de 80 minutos que fueron ozonizados. Los resultados de manganeso presente en solución durante la reacción en las siguientes condiciones, fueron: a  $[\text{H}_2\text{SO}_4]=1 \text{ M}$  y  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$  (0,840 g/L; 0,584 g/L; 0,445 g/L; 0,265 g/L y 0,156 g/L);  $[\text{H}_2\text{SO}_4]=3 \text{ M}$  y  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$  (0,840 g/L; 0,694 g/L; 0,438 g/L; 0,245 g/L y 0,120 g/L);  $[\text{H}_2\text{SO}_4]=1 \text{ M}$  y  $T=70 \text{ }^\circ\text{C}$  (0,840 g/L; 0,710 g/L; 0,585 g/L; 0,420 g/L y 0,306 g/L), y  $[\text{H}_2\text{SO}_4]=3\text{M}$  y  $T=70 \text{ }^\circ\text{C}$  (0,840 g/L; 0,640 g/L; 0,385 g/L; 0,196 g/L y 0,105 g/L); y con un 43,962 %; 31,046 %; 34,479 % y 38,900 % de manganeso presente en la estructura de la resina obtenida, respectivamente. concluyéndose que las condiciones establecidas de concentración de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y temperatura, para obtener la resina de dióxido de manganeso con un mayor porcentaje de concentración de manganeso son de 1 M para el ácido y  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  para la temperatura respectivamente; con un 43,962 % de manganeso en su estructura. Una vez caracterizado la resina de dióxido de manganeso obtenido se determinó la capacidad de intercambio iónico vi del tipo catiónico que es 25 %, equivalente a una captación de 12,024 mg/L  $\text{Ca}^{2+}$  de un total de 48,096 mg/L  $\text{Ca}^{2+}$ . El ozono es un fuerte oxidante capaz de oxidar al Mn (II) en soluciones ácidas de sulfato de manganeso; las condiciones de ozonización, que son concentración de ácido sulfúrico y temperatura, influyen en la obtención de la resina de dióxido de manganeso.

Diaz y Oblitas (2020), en su artículo científico sobre: *“Remoción de cianuro WAD en un proceso de oxidación de fuentes mineros usando ozono y control de pH”*, planteó como objetivo establecer las condiciones óptimas de operación para realizar la reacción del ozono en un reactor de columna de burbujas de flujo en estado estacionario a diferentes valores de pH y buscando comprobar que puede tratar eficazmente el cianuro WAD presente en efluentes mineros. Dentro de la metodología empleada se utilizó ozono el cual se generó

usando un equipo diseñado en laboratorio, el cual consta de 3 partes fundamentales, una compresora de aire de 55 litros por minuto, un filtro secador de aire con silica gel y un tubo de efecto corona que genera el ozono, este equipo produce 2 g/l de ozono, este valor es en promedio de 9 g de ozono absorbido en 1000 l de agua por cada 1 kWh de energía proporcionada por la fuente de alimentación de alto voltaje. Para el proceso de ozonificación se empleó un reactor de vidrio de 10 centímetros de diámetro y 21 centímetros de alto, al cual se le inserto en el centro un generador de burbujas conectado al generador de ozono. Posteriormente se realizaron las pruebas cianuradas. se realizó una prueba factorial del tipo 3x5 con 3 pH diferentes (10, 11 y 12) y 5 tiempos diferentes de proceso (5, 10, 15, 20 y 25 minutos), el volumen utilizado en la muestra fue de un litro y la concentración de ozono correspondió a 12 gramos por hora a un flujo de 55 litros por minuto. Se midió cianuro WAD (mg/L) por el método OIA1677-09:2010, método que se basa en la aplicación de ácido Clorhídrico 0.1M a la muestra cianurada convirtiendo todo el cianuro presente en HCN, este gas pasa al detector potenciométrico el cual al detectar la diferencia de potencial que genera la muestra y luego lo transforma en concentración de cianuro WAD, este método es adecuado para determinar concentraciones bajas de cianuro WAD. Concluyéndose que el ozono generado para la oxidación de cianuro en el tratamiento de efluentes mineros de cianuración en medios alcalinos fuertes y a través de burbujeo es estable en el proceso, siendo tanto el tiempo como pH significativos en la reducción de cianuro WAD, esto indica que la eficiencia de oxidación del cianuro depende principalmente de la dosis específica de ozono (moles de ozono alimentado por mol de cianuro). Cuanto mayor es la dosis específica de ozono, mayor es la eficiencia de oxidación y que se ve influenciada por pH alcalinos. Finalmente podemos decir que este proceso de oxidación con ozono puede tratar eficientemente efluentes de procesos mineros que contienen cianuro y llevarlos a valores adecuados según indique la normativa ambiental.

### **1.3 Objetivos**

#### 1.3.1 Objetivo general

Remover las concentraciones de Manganeseo por procesos de ozonización en los Drenajes Ácidos de Mina presente en la relavera Quiulacocha, 2022.

#### 1.3.2 Objetivos específicos

- Caracterizar los niveles de los parámetros fisicoquímicos de los Drenajes Ácidos de Mina presente en la relavera Quiulacocha.
- Determinar las concentraciones finales de Manganeseo removido después del tratamiento por procesos de ozonización en los Drenajes Ácidos de Mina presente en la relavera Quiulacocha.
- Determinar la eficiencia por procesos de ozonización en la remoción de Manganeseo en los Drenajes Ácidos de Mina presente en la relavera Quiulacocha.

### **1.4 Justificación**

Casi todos los metales pesados por lo general presentan cierto grado de toxicidad sobre los organismos, dependiendo muchas veces de las concentraciones que estos contengan, en este sentido resulta relevante removerlos antes de ser descargados a los diferentes cuerpos receptores. La actividad minera no es ajena a esta realidad con la generación y exposición de metales pesados en el ambiente, debido a sus procesos productivos cuando se buscan beneficiar ciertos minerales para uso interno o exportación, así por ejemplo, los desmontes y relaves forman parte de los desechos que muchas veces quedan expuestos al ambiente y son atacados por agentes externos como el viento, la radiación solar, las precipitaciones, etc, posibilitando inclusive reacciones químicas entre ciertos minerales como el sulfuro de hierro, que al entrar en contacto con el agua y el oxígeno pueden generar altos volúmenes de Drenajes Ácidos, los cuales al presentar un pH

muy bajo solubilizan fácilmente los metales pesados, y es así, que bajo estas nuevas condiciones se infiltran en el suelo contaminando las aguas subterráneas y superficiales, facilitando también su bioacumulación en los diversos organismos fijadores. El **Manganeso** como todo metal pesado presenta un riesgo ambiental al encontrarse en elevadas concentraciones en el ambiente como resultado del proceso de extracción a tajo abierto y subterráneo, así como su disposición final en desmonteras con formaciones de Drenajes Ácidos, lo que necesariamente obliga a tratarlo en las plantas de neutralización junto con los demás metales pesados como Plomo, Cadmio, Cobre, Hierro, Zinc, Arsénico, etc, a fin de evitar contaminar los diferentes compartimientos ambientales, sin embargo, el **Manganeso** a diferencia de los demás metales pesados requiere de un pH superior a 9 para poder precipitarlo, lo que implicaría sobrepasar los Límites Máximos Permisibles establecidos por la norma, en tal sentido se requiere de un método que permita alcanzar una mineralización del Manganeso o volverlo insoluble para su posterior vertimiento sin afectar los cuerpos receptores.

Metodológicamente se plantea desarrollar el tratamiento mediante ensayos de Jar Test a nivel de laboratorio, que consistirá en la aplicación de diferentes flujos de ozono a temperatura ambiente, hasta encontrar las mejores dosis y eficiencias de remoción de **Manganeso**. Ambientalmente, se busca reducir al máximo la presencia de Manganeso en los diferentes compartimientos ambientales, donde finalmente pueden llegar como producto de las infiltraciones o escurrimiento superficial. Desde un punto de vista social, las aguas subterráneas y superficiales no se verán afectadas con la presencia de este metal y podrá ser usado por la población para sus diferentes necesidades.

## 1.5 Hipótesis

### 1.5.1 Hipótesis general

El tratamiento por procesos de ozonización permitirá remover el Manganeseo presente en los Drenajes Ácidos de Mina en la Relavera Quiulacocha, 2022.

### 1.5.2 Hipótesis específicas

- Los niveles de los parámetros fisicoquímicos se encuentran fuera de los Límites Máximos Permisibles en los Drenajes Ácidos de Mina en la Relavera Quiulacocha.
- Mediante procesos de ozonización se logra reducir las concentraciones de Manganeseo presente en los Drenajes Ácidos de Mina de la Relavera Quiulacocha.
- Los procesos de ozonización muestran resultados eficientes en la remoción de Manganeseo presente en los Drenajes Ácidos de Mina de la Relavera Quiulacocha.

## II. MARCO TEÓRICO

### 2.1 Marco teórico

#### 2.1.1 Metales Disueltos

Los Metales disueltos conforman el 75% de los elementos conocidos; hay varias definiciones del término “metales disueltos” aquí se encuentran todos los elementos metálicos de interés económico, por lo tanto, de interés minero, es así que se acepta que son aquellos elementos químicos que poseen ciertas propiedades comunes: conductividad eléctrica y térmica altas, maleabilidad, ductibilidad y brillo, cuya densidad es mayor a 5 g/mL, por lo menos 5 veces mayor que la del agua.

Algunos metales disueltos en el agua son: As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sn, y Zn. Pueden hallarse en mayores cantidades en los extractos profundos de los ríos y en menor proporción en la superficie, los mantos acuíferos no contaminados pueden contener cantidades muy pequeñas. Dentro de los metales tenemos a los Oligoelementos o micronutrientes, que son los requeridos en cantidades traza por plantas y animales, y son necesarios para que los organismos completen su ciclo vital, dentro de este grupo están: As, B, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se y Zn. Estos elementos minoritarios se encuentran en muy bajas concentraciones en el suelo y agua. Pasado cierto umbral biológico se vuelven tóxicos. La ausencia de estos micronutrientes causa enfermedades y su exceso intoxicaciones. También tenemos a los Metales sin función biológica conocida, su presencia en determinadas cantidades en los seres vivos, generan disfunciones en el funcionamiento de sus organismos, produciendo inhibición de las actividades enzimáticas. Son altamente tóxicos y presentan la propiedad de acumularse en los organismos vivos. A este grupo pertenecen principalmente: Cd, Hg, Pb, Cu, Ni, Sb, Bi, Fe y Mn. (Cieza y Zegarra, 2019).

#### 2.1.2 Contaminación del Agua por Metales Pesados

La calidad del agua puede mostrarse afectada por actividades industriales o naturales,

que tienen efectos negativos sobre el medio ambiente y los ecosistemas. La contaminación puede darse por la eutrofización, gracias al incremento del contenido de nutrientes en el agua, la lixiviación de suelo y en última instancia, las erupciones volcánicas; la contaminación también puede generarse por actividades humanas como actividades agrícolas, industriales, minero metalúrgicas, la cual es una de las principales causas de contaminación, ya que durante la extracción y fundición de metales, se dispersan y depositan sus desechos, ocasionando variaciones ambientales. Los metales son indicadores de la calidad ecológica de todos los cursos de agua por su toxicidad y potencial de bioacumulación. Los metales pesados forman grupos con minerales como carbonatos y sulfatos; grandes concentraciones de metales pesados en los cuerpos de agua son gracias a la minería, cuya explotación se vierte al medio ambiente de manera irresponsable ocasionando fuertes impactos ambientales (Becerra, 2022).

La contaminación por metales se considera según su origen, es así que en los sistemas acuáticos continentales (ríos, lagos, embalses, etc.) la contaminación se produce por la presencia de compuestos o elementos que no estarían sin la acción del hombre, o por un aumento o disminución de la concentración normal de las sustancias ya existentes debido a la acción humana (Cieza y Zegarra, 2019).

### **2.1.3 Efluentes Industriales de la Actividad Minera**

Los efluentes industriales más importantes en minería son los llamados drenajes ácidos de mina (DAM), los cuales son aguas de escorrentía e infiltración que atraviesan la roca mineralizada, relaves provenientes de los procesos de concentración, soluciones gastadas utilizadas en los procesos de lixiviación, extracción por solvente y aguas provenientes del lavado de gases en fundiciones y plantas de ácido. Sin considerar la actividad o proceso donde se genera el efluente, los contaminantes ligados a estos procesos son generalmente metales, sulfatos y otros componentes inorgánicos (Ayzanoa y Mendoza, 2018).

### **2.1.4 Drenaje Ácido de Mina (DAM)**

El Drenaje Ácido de Mina genera grandes problemas ambientales gracias al gran potencial de contaminación de los recursos hídricos superficiales o subterráneos. Los principales focos productores de DAM en las explotaciones mineras son los drenajes de las minas subterráneas, por bombeo en las minas activas y por gravedad en las abandonadas, las escorrentías en minería a cielo abierto y los lixiviados de las escombreras y residuos mineros. El DAM puede emanar desde diferentes actividades y lugares, entre ellos:

- ✓ Trabajos en la superficie y subterráneos
- ✓ Desechos rocosos (provenientes de la planta chancadora)
- ✓ Sitios de acopio de estériles provenientes de la molienda u otro
- ✓ Desechos provenientes de embalses de relave, flotación, entre otros.

Los contaminantes inorgánicos que se detectan particularmente incluyen nitrato, sulfato, cloro, hierro y manganeso, los cuales se originan de diversas fuentes especialmente de las derivadas de la actividad minera (Ayzanoa y Mendoza, 2018).

El DAM es el efluente que se origina por la oxidación natural de los minerales sulfurosos contenidos en las rocas cuando están expuestos a la acción del agua y aire, se caracteriza por tener un  $\text{pH} < 7.0$  (ácido) y con alto contenido de metales y sulfatos (Fe, Al, Mn, Zn, Cu, Pb, Hg, Cd, Ni). El vertido de estos drenajes con altas concentraciones es perjudicial para la actividad biológica, contaminando los cursos de agua y podría llegar a causar daños al ser humano (De la Cruz, 2019).

### **2.1.5 Etapas de Formación del AMD**

La generación de drenaje ácido se lleva a cabo siguiendo 3 etapas en el tiempo, caracterizadas por el pH del agua en el microambiente de los minerales sulfurados. Estas 3 etapas ayudan a entender la evolución del drenaje ácido en el tiempo y su interpretación en el campo (Jiménez, 2017).

- **1era Etapa:** La oxidación de los minerales sulfurosos liberan hierro ferroso, el cual bajo condiciones neutras se oxida químicamente y se transforma en hierro férrico que precipita como hidróxido y aporta acidez al medio. En esta etapa del proceso la velocidad de oxidación es baja en los dos mecanismos de generación ácida (directa e indirecta) y la formación de aguas ácidas por oxidación debida al aire y a las bacterias (fundamentalmente *Thiobacillus ferrooxidans*) se desarrollan a un ritmo semejante. generalmente, la alcalinidad disponible en el medio es suficiente para neutralizar parcialmente la acidez que se ha producido lentamente (Jiménez, 2017).
- **2da Etapa:** La acidez acumulada sobrepasa la capacidad de neutralización del medio y el pH desciende y predomina la oxidación de la pirita por la acción bacteriana. En la reacción se produce el sulfato ferroso que al ser oxidado nuevamente se transforma en sulfato férrico, y éste a su vez en contacto con el agua da lugar al ácido sulfúrico y al hidróxido férrico, que es insoluble y es el que provoca la coloración amarilla de las aguas. En esta etapa disminuye la eficacia del mecanismo directo (oxidación por el aire) y aumenta mucho la del indirecto (Jiménez, 2017).
- **3era Etapa:** Cuando el pH desciende menor a 3 en la proximidad de los granos de pirita (aproximadamente 4,5 en el agua), el ion férrico se ve afectado por las reacciones de oxidación-reducción y la acción bacteriana puede lixiviar el sulfuro de hierro directamente a sulfato. En esta etapa varía la generación de ácido al aumentar la solubilidad del hierro y disminuye la precipitación de hidróxido férrico. Resumiendo, el *Thiobacillus ferrooxidans* oxida el ion ferroso a férrico que a su vez oxida a los sulfuros (pirita) produciendo más ácido.

En este momento se producen grandes cantidades de ácido y se deben tener en cuenta los siguientes puntos:

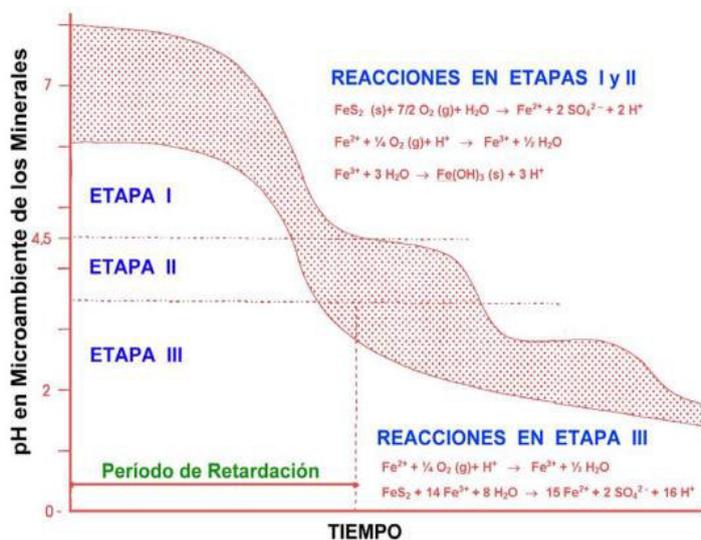
- ✓ El mecanismo más importante es el indirecto, porque es el que se autocataliza (si se

inhibe la bacteria *Thiobacillus ferrooxidans* la producción de ácido se reduce al menos en un 75%).

- ✓ Si el pH del agua supera 5, igualmente se inhibe la oxidación.
- ✓ Si el pH del agua desciende menor a 4,5 debe esperarse que todo el sulfuro de hierro termine oxidándose.
- ✓ Si el pH desciende por debajo de 2,5 se establece un equilibrio en el que la actividad bacteriana se estabiliza, ya que habrá alcanzado su óptimo de desarrollo (la velocidad de reacción se habrá incrementado entre 10<sup>5</sup> y 10<sup>6</sup> veces respecto al mecanismo directo) (Jiménez, 2017).

**Figura 1.**

*Etapas en la Formación de Aguas Ácidas*



**Nota.** (Jiménez, 2017).

### 2.1.6 Clases del Drenaje de Minas

El drenaje ácido se clasifica en función al pH, al contenido de oxígeno y metales pesados. Es así como se consideran 5 tipos básicos de aguas ácidas (Jiménez, 2017).

- **Tipo 1:** Posee muy poco o nula alcalinidad y elevada acidez (pH < 4.5). contiene elevada concentración de Fe, Al, Mn y otros metales, y de oxígeno disuelto.
- **Tipo 2:** Posee gran contenido en sólidos disueltos totales, en Mn y hierro ferroso, bajo

o nulo contenido en oxígeno disuelto y pH mayor a 6. Al producirse la oxidación de los metales, el pH del agua desciende bruscamente y se convierte en agua del Tipo 1.

- **Tipo 3:** Contenido de alto a moderado en sólidos disueltos, hierros ferrosos y Mn, bajo o nulo contenido en oxígeno disuelto, pH mayor a 6 y contenido en alcalinidad superior al de acidez. El ácido producido en la oxidación e hidrólisis de los metales es neutralizado por la alcalinidad contenida en el agua.
- **Tipo 4:** Drenaje ácido neutralizado, con pH mayor a 6 y gran contenido en sólidos en suspensión. La precipitación de los hidróxidos aún no se ha producido. Con un tiempo de residencia adecuado en una balsa de decantación, las partículas sedimentan y el agua se convierte en el Tipo 5.
- **Tipo 5:** Drenaje ácido neutralizado, con pH mayor a 6 y alto contenido en sólidos disueltos después de que la mayoría de los hidróxidos han precipitado, los principales cationes que permanecen en solución son Ca y Mg. Los aniones y bicarbonato también permanecen en solución.
- Otros tipos de agua ácida se producen en minas con menor contenido de sulfuros y bajas o moderadas cantidades de carbono. El agua producida en ellas suele ser pH cercano a la neutralidad, baja conductividad ( $<100\mu\text{S}/\text{mm}$ ) y acidez y alcalinidad equilibradas. Estas aguas se consideran inertes o neutras (Jiménez, 2017).

### 2.1.7 Remoción de Metales Pesados

Los metales pesados están en su forma natural en la corteza terrestre en concentraciones traza asociados a otros minerales o como depósitos. Su difusión en toda la tierra y mantos acuíferos se debe a fenómenos naturales como alteraciones y alteración de rocas volcánicas y sedimentarias, así como a las actividades del hombre entre las que destaca la construcción de presas, industrialización y urbanización que se acompaña del desecho de efluentes contaminados. Diferentes industrias desechan aguas contaminadas con metales pesados. Una

industria que contribuye a la contaminación de metales en cuerpos acuíferos es la extracción de metales de las minas. Los metales pesados como el Cd, Hg, Cu, Mn, Cr y Pb se encuentran en las aguas residuales, como resultado de diversos procesos industriales y por la toxicidad que pueden ocasionar sus concentraciones deben reducirse a niveles bajos antes de ser descargados.

La mayoría de los tratamientos de aguas remueven grandes cantidades de metales pesados, los cuales no se degradan, sino que se transforman o se remueven del medio. (Kuyucak, 1990).

La presencia de metales pesados en el agua en elevadas concentraciones genera graves problemas de contaminación. La toxicidad de los metales pesados se debe a que se acumulan en los organismos hasta alcanzar niveles que ocasionan trastornos fisiológicos y metabólicos. Tal es el caso del Cadmio, cobalto cromo mercurio y el plomo que son mutagénicos ya que se fijan en el ADN. Los métodos convencionales para la remoción de metales pesados en efluentes son por electrolisis, electrodiálisis, intercambio iónico y ultrafiltración. Estos procesos se utilizan para remover o recuperar grandes concentraciones de metales de efluentes y por lo general son procesos muy costosos.

Una alternativa para la remoción de bajas concentraciones de metales es empleando microorganismos (bacterias, algas y hongos) los cuales son capaces de fijar los metales. La remoción de los metales puede darse por procedimientos ligados al metabolismo celular o independiente a dicho metabolismo. En el primer caso los metales son removidos por células vivas (bioacumulacion) y en el segundo caso se conoce como biosorción, en este caso los metales se fijan a la biomasa, que puede estar inactiva o no viable, es decir ya no puede reproducirse. El uso de biosorventes para captar metales pesados es de gran interés por la variedad y bajo costo de estos materiales.

La aplicación de micelio de hongos para la remoción de metales presenta gran potencial, ya que existen muchos productos como antibióticos, esteroides, hormonas, ácidos orgánicos

que son producidos por hongos. La biomasa de desecho de estas industrias puede aplicarse en los procesos de remoción de metales pesados (Valderama et al., 2023).

La remoción de metales está dada por un conjunto de procesos químicos, físicos y microbiológicos, aplicados a las aguas contaminadas con el objetivo de retirar los metales pesados no deseados (contaminantes), para lograr que esta agua pueda ser reutilizable en el ambiente o ser vertida a un cuerpo de agua, ambas siempre y cuando cumplan con la normativa vigente. Actualmente existen diferentes procesos de remoción de metales pesados los cuales pueden ser: precipitación química, ultrafiltración, reducción electrolítica, extracción por solventes, intercambio iónico, absorción de carbón activado, ósmosis inversa y oxidación por ozono. Estas tecnologías pueden empelarse dependiendo de las características de las aguas residuales, así como del lugar de aplicación, generación de residuos, recolección de lodos residuales y por supuesto la eficiencia económica (Becerra, 2022).

#### **2.1.8 Oxidación – Filtración**

El proceso de oxidación-filtración trata de un sistema de dosificación de productos químicos y filtros. A veces se necesita de un tanque de retención y un sistema de ajuste de pH con hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de calcio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  o carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Como agentes oxidantes se podría empelar gas cloro o hipoclorito. Este proceso se lleva a cabo a pH mayor o igual a 8.4, pero se pueden tener problemas de eficiencia en el proceso de filtración por la formación de precipitados coloidales que pasan a través del filtro (Barrera, 2017).

#### **2.1.9 Oxidación**

La oxidación es el proceso en el cual una especie química (ejem: metal disuelto), pierde electrones de esta forma el número de oxidación de este metal incrementa algebraicamente, puesto que cargas negativas. Un metal disuelto en el agua posee una gran estabilidad, es así que para ser oxidado necesita un agente oxidante que sea capaz de atrapar electrones al metal

y así alcanzar su oxidación, en este caso el ozono es el empelado “ozonización” (Cieza y Zegarra, 2019).

La oxidación es el proceso mediante el cual el manganeso pasa de un estado reducido ( $Mn^{2+}$ ) a un estado oxidado ( $MnO_2$ ). El principal agente para realizar este proceso es el oxígeno:



Una de las propuestas para representar el proceso de oxidación es la de reacción cinética, en la cual se incorpora el pH. En esta relación se considera el oxígeno disuelto y el manganeso divalente presentes en el agua. La tasa se encuentra expresada en la ecuación (Barrera, 2017).

$$RMnOximn = kMnO_2 [O_2][OH^-]^2 [Mn]$$

Donde  $RMnOximn$  representa la tasa de oxidación del manganeso ( $mg\ L^{-1}\ d^{-1}$ ),  $kMnO_2$  es la constante del proceso,  $O_2$  es la concentración de oxígeno disuelto en el agua ( $mg\ L^{-1}$ ),  $OH^-$  es la concentración de aniones hidroxilo ( $mg\ L^{-1}$ ), y  $Mn$  es el manganeso divalente ( $mg\ L^{-1}$ ) (Barrera, 2017).

Los procesos de oxidación tienen mucha importancia en el tratamiento de aguas. Los oxidantes se emplean para la oxidación de especies inorgánicas reducidas, como el ion ferroso,  $Fe(II)$ ; el manganeso,  $Mn(II)$ ; el sulfuro,  $S(-II)$ ; y compuestos orgánicos de riesgo sustitutivo, como el tricloroetileno (TCE) y la atrazina. Los oxidantes pueden también usarse para destruir los compuestos que causan olor y sabor y eliminan color; aunque en ciertos casos pueden aumentar el rendimiento, o reducir la cantidad necesaria de coagulantes. Los oxidantes químicos más comunes usados en tratamiento de aguas son el ion cloro, ozono, dióxido de cloro y permanganato. El ozono se usa, a veces, en unión con el peróxido de hidrógeno o radiación ultravioleta para producir radicales que tienen propiedades oxidantes altas (Barrera, 2017).

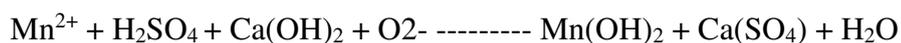
### 2.1.10 Manganeso-Mn

El manganeso es un elemento químico común en la corteza terrestre y es el segundo metal de transición más abundante luego del Fe. El manganeso presenta una configuración electrónica  $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$  y pertenece al grupo VIIB de la tabla periódica, se ubica en el período 4. Su configuración electrónica es la de un gas noble, el orbital de manganeso "d" contiene 5 electrones y el orbital "s" contiene 2 electrones, lo que significa que en su estado de reducción más positivo alcanza el estado de oxidación 2, gracias al orbital "d" pueden formar diferentes grados de oxidación. El Mn se presenta en 3 formas diferentes: en solución (óxido de manganeso  $\text{Mn}^{2+}$ ), en estado coloidal (en forma de turbidez e hidróxido) y en forma de partículas suspendidas relativamente grandes (manganeso ( $\text{Mn}^{4+}$ ) y partículas (orgánicas) disueltas, orgánicos e inorgánicos).

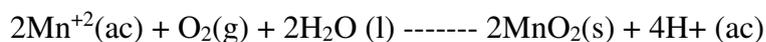
En solución acuosa, que es neutra y ácida, se presenta como ion hexahidratado  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , de color rosa muy pálido con alta capacidad antioxidante. El medio principal es el hidróxido de Mn  $(\text{OH})_2$ , que se oxida muy fácilmente incluso en el aire. A valores de pH superiores a 9,0 no se aprecia la presencia de iones  $\text{Mn}^{2+}$ . En solución acuosa, neutra y ácida, existe como el ion Hexa-acuoso  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , de color rosa muy pálido, que es bastante resistente a la oxidación (Becerra, 2022).

### 2.1.11 Precipitación del Manganeso

La precipitación manganeso en las aguas ácidas de mina se puede generar gracias a 2 situaciones: Precipitar en forma de hidróxidos a  $\text{pH} > 10.0$  según la siguiente reacción química:



O mediante la oxidación y precipitación de dióxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ) que es un proceso lento a un pH menor a 9.5, de acuerdo con la siguiente reacción:



### 2.1.12 Formas del Manganeso en el Agua

El Mn se encuentra en las aguas residuales domésticas, efluentes industriales y corrientes receptoras; en las aguas de mina, el manganeso puede estar en una de las tres formas:

- ✓ Solución: Oxido de manganeso, ( $Mn^{+2}$ ).
- ✓ Estado Coloidal: como Hidróxido, que es difícil de asentar y filtrar.
- ✓ Como partículas suspendidas relativamente gruesas: Mangánico ( $Mn^{4+}$ ) formas insolubles (Orgánicas e Inorgánicas), que se agrupan por atracción iónica o por diversos mecanismos de formación. (De la Cruz, 2019).

### 2.1.13 Propiedades Fisicoquímicas del Manganeso

Los distintos estados de oxidación le brindan al manganeso el color marrón característico de los productos en los que se ha formado el residuo. Sus principales propiedades fisicoquímicas de ese metal son (Becerra, 2022):

**Tabla 1.**

*Propiedades Fisicoquímicas del Manganeso*

Nombre	Manganeso
Número Atómico	25
Valencia	2, 3, 4, 6, 7
Estado de Oxidación	+2
Electronegatividad	1.5
Radio Covalente (Å)	1.39
Radio Iónico (Å)	0.8
Radio Atómico (Å)	1.26
Configuración Electrónica	[Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>
Potencial Primero de Ionización (e V)	7.46
Masa Atómica (g/mol)	54.938
Densidad (g/ml)	7.43
Punto de Fusión	2.15
Descubridor	Joahan Gahn 1774
Sistema	Tetragonal
Color	Negro
Brillo	Metálico

**Nota.** (Becerra, 2022).

### 2.1.14 Toxicidad del Manganeso

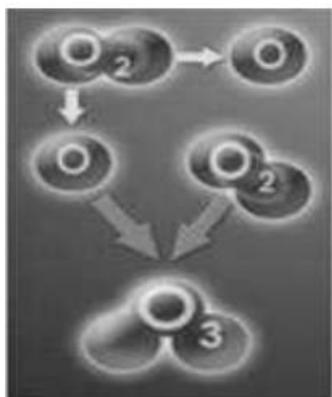
Las elevadas concentraciones de manganeso alteran al comportamiento y producen efectos al sistema nervioso como movimientos lentos y fallas de coordinación, la combinación de estos es llamado enfermedad del “manganismo”. De la misma forma, en pruebas de laboratorio con animales se obtuvo que el manganeso puede ocasionar tumores en animales y en las plantas si las concentraciones son altamente tóxicas; en el suelo puede ocasionar inflamación de la pared celular, abrasamiento de hojas y puntos marrones en las hojas de las plantas (De la Cruz, 2019).

### 2.1.15 Ozono

Es la forma alotrópica del oxígeno elemental que en vez de tener 2 átomos presenta 3. Es un gas de color azulado y olor fuerte, más pesado que el aire. Presenta una masa molecular es de 48, una densidad de 2144 g/L, se halla en estado natural diluido en grandes masas de oxígeno. La capa de ozono (ozonósfera) está constituida en una región entre los 25 km y 30 km de altitud. Su presencia en la estratosfera es primordial en nuestro ecosistema, puesto que filtra la radiación solar y absorbe la fracción UV que de otra forma ingresaría a la superficie terrestre. La molécula de ozono ( $O_3$ ), se forma por la unión de 1 molécula de oxígeno con otro átomo libre de oxígeno (Ávila y Casachagua, 2012).

#### Figura 2.

*Formación de la molécula de Ozono*



**Nota.** (Ávila y Casachagua, 2012)

El  $O_3$  y los átomos libres resultan de la disociación de las moléculas de oxígeno cuando estas se encuentran a una fuerte descarga eléctrica.

Gracias a su potencial de oxidación, esta molécula, conforma uno de los oxidantes más poderosos que se conocen después del fluoruro, con una velocidad de reacción tres mil veces superior a la del cloro, de manera que el  $O_3$  oxida Fe, Mn y otros metales pesados.

El  $O_3$  se produce combinando un átomo de oxígeno con una molécula de oxígeno ( $O_2$ ), esta reacción es endotérmica y necesita la aplicación de una gran cantidad de energía. El  $O_3$  puede producirse por medio de la aplicación al oxígeno, de luz UV, por reacción electrolítica y por medio de otras tecnologías.

#### **2.1.16 Propiedades del Ozono**

Las propiedades principales del  $O_3$  son: oxidantes, bactericidas y de amplio espectro para la eliminación de metales y microorganismos del agua. La atracción del  $O_3$ , la atracción entre átomos (enlaces covalentes) es despreciable, por lo que es una molécula inestable.

Esto genera un incremento de temperatura y presión, logrando una inestabilidad total por encima de los 200 °C, por lo cual el  $O_3$  no puede ser almacenado y debe producirse en el país. Actualmente el  $O_3$ , es muy usado por su gran capacidad oxidante, entre los cuales el poder reductor de los compuestos oxidantes es el más alto, por lo que se ubica entre los compuestos con mayor potencial de Reducción. Por tal motivo muchos usos del ozono se han desarrollado generalmente para la eliminación de olores y de metales pesados (Becerra, 2022).

**Tabla 2.***Potencial de Reducción de las Especies más Oxidantes*

Especie	Potencial de reducción, E° (V)
Flúor	3.03
<b>Radical Hidroxilo (OH)<sup>-</sup></b>	2.8
Oxígeno Atómico	2.42
<b>Ozono (O<sub>3</sub>)</b>	2.07
Peróxido de Hidrógeno (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1.78
Radical Perhidroxilo (HO <sub>2</sub> )	1.7
Permanganato	1.68
Dióxido de Cloro	1.57
Ácido Hipocloroso	1.49
Cloro Gas	1.36
Ácido Hipobromoso	1.33
Oxígeno	1.23
Hipoclorito	0.94

**Nota.** (Becerra, 2022).

### 2.1.17 Generación del Ozono

El ozono se genera a partir de oxígeno aplicándole una descarga de alto voltaje que lo transforma en O<sub>3</sub>, esto se logra haciéndolo pasar aire seco (u oxígeno puro proveniente de un generador de oxígeno) entre los electrodos de un generador tipo corona.

Entre dichos electrodos hay un tubo dieléctrico que transporta la electricidad por inducción por el que se hace pasar el oxígeno que recibirá la descarga eléctrica constante (llamado efecto corona) y que se ha generado en un transformador.

Esto produce la oxidación del oxígeno (las moléculas de oxígeno del aire son excitadas lo suficiente para descomponerse en oxígeno atómico), y las colisiones entre los átomos provocan la formación del ozono.

El voltaje empleado es de 220 siendo posteriormente elevado a 25000 voltios con frecuencias de 1000 Hz al rededor del 2% del oxígeno presente (en peso) en la corriente de aire seco se transforma en ozono (González, 2021).

### 2.1.18 Aplicación de Ozono como Proceso de Oxidación Avanzada

La degradación de compuestos orgánicos con ozono se debe principalmente a su potencial redox (1.6-2.07 V) por el cambio de pH, lo que permite reaccionar con dichos compuestos oxidándolos hasta su mineralización.

El ozono es utilizado mayormente gracias a su poder oxidante, pero no es el mejor pues está superado por flúor (3.06 V), radical hidroxilo (2.8 V) y el átomo de oxígeno (2.42 V) (Rodríguez y Barrera, 2020).

**Tabla 3**

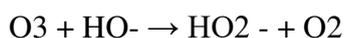
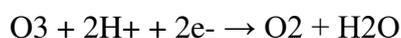
*Especies Oxidantes y su Potencial Redox*

Especie oxidante/ Especie reductora	E° (Volts)
F <sub>2</sub> /F <sup>-</sup>	3.06
•OH/H <sub>2</sub> O	2.8
O/H <sub>2</sub> O	2.42
O <sub>3</sub> /O <sub>2</sub>	2.07
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	1.77
HO <sub>2</sub> /OH <sup>-</sup>	1.70
MnO <sub>4</sub> /Mn <sup>2+</sup>	1.67
ClO <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>	1.50
HClO/Cl <sub>2</sub>	1.49
Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>	1.36
Br <sub>2</sub> /Br <sup>-</sup>	1.09
I <sub>2</sub> /I <sup>-</sup>	0.54
O <sub>2</sub> /OH <sup>-</sup>	0.40

**Nota.** (Rodríguez y Barrera, 2020).

El ozono gracias a sus diferentes mecanismos de reacción produce el •OH como una reacción secundaria. La oxidación y reducción se caracteriza por la transferencia de electrones de una especie a otra, esta transferencia se da principalmente al valor del potencial redox estándar. El ozono se transforma sólo en O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, cuando reacciona directamente con materia orgánica. Pero, aunque no es el oxidante con el mayor potencial redox, debido a su naturaleza, el ozono al reaccionar con agua genera subproductos oxidantes, el mejor oxidante secundario

formado de la descomposición del ozono en agua es el radical hidroxilo, lo que le da una ventaja sobre la degradación de contaminantes.



Mientras la desinfección ocurre principalmente por el ozono, el proceso de oxidación puede ocurrir a través de los dos oxidantes, el ozono y los radicales hidroxilos (Rodríguez y Barrera, 2020).

### **2.1.19 Métodos Convencionales para la Remoción de Mn**

Los métodos convencionales emplean procesos de: oxidación, alcalinización, precipitación y filtración, los que consisten en la dosificación de un compuesto químico como lechada de cal o soda caustica, el cual se le adiciona para incrementar el pH de solución, ya que el pH inicial de las fuentes con Mn siempre está con valores de pH por debajo de 4. Una vez aumentado el pH de la solución empieza la precipitación y los sólidos de Mn con la Cal se vuelven insolubles, una vez alcanzada la precipitación se adecua mediante la homogenización la cual consecutivamente pasa al sistema de filtración, en el que el producto final obtenido logra una eficiencia de hasta el 99%. Los oxidantes más utilizados son el ozono, hipoclorito, permanganato de potasio, peróxido de hidrogeno, etc. Lo más resaltante es poder encontrar la dosificación ideal de acuerdo con las características del efluente (Becerra, 2022).

### **2.1.20 Ozonización**

Gracias a su elevado potencial redox el ozono es un oxidante químico muy potente, gracias a ello puede emplearse para la degradación de compuestos contaminantes orgánicos e inorgánicos, hoy en día el ozono se emplea para el tratamiento de diversos tipos de agua (residuales, industriales); es así que el ozono es recomendable para el pre-tratamiento de aguas

y para la remoción de metales disueltos, lo que genera un ahorro en coagulantes y tiempos de retención. Los principales factores que afectan la transferencia del ozono al DAM son: el tamaño de las burbujas del gas, la agitación del medio acuoso y el tiempo de contacto del ozono. Es importante mencionar que el ozono es muy poco soluble en el agua y muy volátil (Trujillo y Palomino, 2022).

### 2.1.21 Proceso de Ozonización para Remover Mn

Barrera (2017), indica que el ozono (O<sub>3</sub>) es un oxidante fuerte y se emplea para remover Mn, en conjunto con la remoción de compuestos que también generan sabor y olor. La ecuación estequiométrica que se lleva a cabo en la oxidación del manganeso con ozono, así como las cantidades teóricas para oxidar 1mg/L de Mn (II), son:

**Tabla 4.**

*Oxidación de Manganeso con Ozono*

REACCION	POTENCIAL DE OXIDACIÓN mg /mg Mn <sup>2+</sup>	SOLIDOS* lb/lb(Kg/kg)Mn <sup>2+</sup>
$Mn^{2+} + O_3 + H_2O \rightarrow MnO_{2(s)} + O_2 + 2H^+$	2,1	1,58

**Nota.** Barrera, (2017).

La ozonización se realiza en 2 etapas, la primera consiste en aportar agua tratada con ozono mezclada con aire u oxígeno, dispersada de forma que el área en contacto con el agua donde se introduce sea la mayor posible. La segunda etapa del proceso se alcanza exponiendo el ozono a compuestos orgánicos e inorgánicos en el agua para oxidarlo. El O<sub>3</sub> restante en el agua sigue siendo ozono residual y el ozono no utilizado sale del reactor. La desinfección ocurre cuando daña y destruye componentes vitales incluso de microorganismos persistentes como giardia, virus y algunas formas de algas.

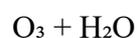
En la Ozonización, el O<sub>3</sub> tiene una gran eficacia, pero depende de la contaminación (química y biológica) o del agua a ser tratada, del tiempo de contacto y de la concentración de ozono.

Los componentes de un sistema de ozonización son:

- ✓ Preparación del Gas de Alimentación
- ✓ Generación del Ozono.
- ✓ Contacto del Ozono que suele realizarse bien por difusores de burbuja mediante inyectores tipo Venturi.
- ✓ Destrucción del ozono que se realiza por destrucción térmica o bien destrucción catalítica con catalizadores de paladio, oxido de níquel o manganeso.

El O<sub>3</sub> es muy eficaz y rápido de eliminar, algunas pruebas realizadas con ozono eliminaron el 87% del manganeso disuelto en solo 5 minutos; los métodos empleados son propios y los resultados son muy satisfactorios cuando se trata de excesos manganeso. El mecanismo de acción del ozono inyectado en el agua puede ejercer su poder oxidante mediante los mecanismos de acción, los cuales pueden ser:

- ✓ Oxidación por radicales libres hidroxilos
- ✓ Los radicales libres hidroxilos, (OH)<sup>-</sup>, se genera en el agua como a continuación se expone:



La aplicación de ozono es el único tratamiento que consigue resultados positivos en la eliminación de manganeso, comparado con los demás tratamientos (Becerra, 2022).

### **2.1.22 Origen de los Relaves**

El origen de los residuos mineros son consecuencia del proceso de concentración del mineral extraído del yacimiento, siendo chancado y molido a micrones, para luego añadirles agua y formar una composición de pulpa, posteriormente se realiza la etapa de flotación en

tanques agitados de los cuales se extrae el concentrado de las partículas valiosas siendo embarcado para su refinación; mientras que las partículas desechadas restantes conforman parte de los relaves, siendo trasladados mediante bombeo para su respectivo almacenamiento (Ledesma, 2018).

### **2.1.23 Tipos de Relaves**

Los tipos de residuos que podemos encontrar son:

- a. Residuos provenientes de pilas de lixiviación; se generan por la extracción de mineral que siendo chancados se le agrega soluciones químicas mediante procesos de irrigación o infiltración.
- b. Relaves de cianuración con aglomeración y peletización; producidos por causa del retratamiento del relave rico en oro, siendo degradados es estado semi seco, comprende el tamaño de uno a dos centímetros.

### **2.1.24 Características Químicas de los Relaves**

- a. Relaves sólidos; alude al efecto que produce la diferencia de la gravedad específica de las partículas minerales de metales individuales, en la distribución de éstos; este efecto genera muchas veces la sobre molienda, y consecuentemente produce concentración de metales pesados en las partículas de los relaves.
- b. Efluentes líquidos de flotación; poseen partículas sólidas muy finas en suspensión, que generalmente son descargados debido a la retención por limitación de tiempo y sedimentación en pequeños depósitos; los reactivos empleados en la flotación van en paralelo con los relaves, siendo éstos la cal, xanatos, sulfitos, ditiofosfatos, cromatos, sulfato de cobre, ácidos grasos, aceites, sulfato de zinc, alcoholes, cianuro, etc., los cuales son tóxicos para la vida humana y acuática.
- c. Drenaje ácido de relaves; afectan globalmente a los residuos del proceso minero, agua de mina y botaderos, con la presencia de éstos se reduce el nivel del pH del

agua, lo que genera disolución y luego transporte de metales tóxicos disueltos, además del incremento de sulfatos; el drenaje de ácidos en los relaves es condicionado por la presencia de pirita, pirrotita y la marcasita, con acción del aire los minerales sulfurados se oxidan y a la vez condicionados por bacterias, por consiguiente se produce ácido sulfúrico (Ledesma, 2018).

### **2.1.25 Relavera Quiulacocha**

La laguna Quiulacocha está ubicada a 4340 m.s.n.m., posee una superficie de 114 Hás, el promedio de precipitación es de 1025 mm de lluvia anualmente, esta laguna se encuentra en parte cubierta por materiales que provienen del tajo, contaminada por la concentración de óxidos provenientes del hierro ferroso y hierro férrico como resultado de las reacciones del drenaje ácido. Se encuentra caracterizada por la presencia de color naranja-rojizo, en un aproximado de 95 Hás equivalente a 26'500,000 m<sup>3</sup> de materiales y rocas de desechos, con un contenido de 60% en promedio de pirita. Los relaves y otras sustancias contaminantes se están sedimentando, reduciendo su profundidad y generando el envejecimiento o eutrofización de la laguna Quiulacocha.

Los relaves que se encuentran depositados en esta laguna poseen un gran contenido de zinc, plomo y cobre, con un contenido de 3,900 mg/l de hierro, 30.50 mg/l de aluminio, 106 mg/l de manganeso, 335 mg/l de zinc, y 34mg/l de cobre.

Los relaves mineros de Quiulacocha están concentrados en un promedio de 78 millones de toneladas, producto de las operaciones que se desarrollaron a inicios del siglo pasado, debido al tratamiento de minerales de cobre de la Planta Concentradora de Quiulacocha.

Alrededor del 19% del volumen infiltrado de agua en el relave equivale a 2.2 l/s, se infiltran en el material por debajo del relave, el cual está constituido por filita, arenisca y conglomerado, el 79% de la recarga equivale a 8.6 l/s está descargando hacia el sistema de drenaje al pie del relave.

Quiulacocha está por debajo del nivel de la mayor parte de las instalaciones de la mina Cerro de Paso, desde la década de los 45 hasta los años de 1992 esta laguna recibió los relaves del procesamiento del mineral de plomo, zinc y plata procesados en la Planta Concentradora Paragsha, así como desde el año 1979 recibió relaves de la Concentradora San Expedito.

La Quebrada Quiulacocha recepciona las aguas industriales de las mineras Volcán Compañía Minera - Unidad Paragsha y Compañía Minera Aurex S.A., así mismo se encarga de recepcionar las aguas residuales domésticas, llegando a formar el río Ragra, vertiendo sus aguas finalmente al río San Juan.

Las actividades mineras vierten sus aguas contaminadas al río, así como los pasivos ambientales con presencia de relaves mineros, con una gran cantidad de metales y microorganismos patógenos (Paz, 2016).

### **Figura 3**

*Relavera Quiulacocha*



#### **2.1.26 Manejo de Relaves**

El manejo de los relaves es de gran responsabilidad y recae en los administrativos, quienes tienen la obligación de prever las mejores condiciones de modo que la generación de sus relaves sean controlados de manera óptima, para ello se deben tomar medidas preventivas tales como: No disponer los relaves en fuentes de agua superficiales y subterráneas, no

construir tanques o presas de relaves aguas arriba, hacer uso de materiales impermeables para controlar las filtraciones de la zona de presas y sus depósitos de relaves, se debe controlar el agua que escurre y las filtraciones de los depósitos de relaves, se debe controlar el decantado de los depósitos de relaves y derrames globales de limpieza de los depósitos de relaves (Ledesma, 2018).

## 2.2 Marco Conceptual

### 2.2.1 Definición de Términos

- **Agua Ácida de Mina:** Es el efluente generado por la actividad minera, se produce por la oxidación natural de los minerales sulfurosos contenidos en las rocas cuando están expuestos a la acción del agua y aire (De la Cruz, 2019).
- **Calidad de Agua:** - Capacidad intrínseca del agua para satisfacer los usos de los que puede derivarse y que, en condiciones de equilibrio, pueden mantener un ecosistema equilibrado que cumpla con determinados objetivos de calidad (Becerra, 2022)
- **Concentración:** Relación de una sustancia disuelta o contenida en una cantidad dada de otra sustancia (MINAM, 2010).
- **Contaminación:** -Distribución de una sustancia química o una mezcla de sustancias en un lugar no deseable (aire, agua, suelo), donde puede ocasionar efectos adversos al ambiente o sobre la salud (MINAM, 2010).
- **Drenaje Ácido:** Son aquellas aguas que presentan un pH bajo, que tienen una composición de sulfatos, siendo un producto de la oxidación e hidrólisis de los minerales de sulfuros (Ledesma, 2018).
- **Efluente Minero:** es cualquier flujo regular o estacional de las labores, excavaciones, planta de procesamiento de minerales, sistemas de tratamientos de agua residual descargadas a un cuerpo receptor (De la Cruz, 2019).

- **Lixiviación:** Es un proceso de separación de componentes químicos extraídos de materiales naturales como las rocas, suelo, etc., que se realiza mediante su disolución en agua y se moviliza por acción de la gravedad por medios porosos (Ledesma, 2018).
- **Minerales:** Son aquellas sustancias homogéneas que se originan naturalmente, que poseen propiedades químicas y físicas definidas, además éstas pueden presentar forma cristalina bien definida (Ledesma, 2018).
- **Manganeso:** es un metal que se encuentra en varios tipos de rocas de forma natural, generalmente se encuentra en forma de óxidos, en silicatos y carbonatos (De la Cruz, 2019).
- **Neutralización:** Consiste en alcanzar el pH de sustancias ácidas o bajar el pH de sustancias alcalinas, para llegar a un pH neutro y formar agua y sal. Este proceso podría ser como la etapa de pretratamiento o acondicionamiento previo a un proceso de precipitación (De la Cruz, 2019).
- **Remoción de metales Pesados:** es la capacidad del sistema para reducir o eliminar parte de la concentración de contaminantes que se encuentra en el agua residual. Actualmente existe varios procesos químicos para la remoción de metales pesados como: la precipitación química, la extracción por medio de solventes, el intercambio iónico, la filtración por membranas, oxidación, entre otros (De la Cruz, 2019).
- **Relave:** materiales de desechos provenientes de la molienda y flotación luego de la recepción de los minerales valiosos, éstos algunas veces pueden adquirir valor económico debido a la mejora tecnológica que se les da (Ledesma, 2018).

### 2.3 Marco Legal Ambiental

- *La Constitución Política del Perú – Título III, Capítulo II: Del Ambiente y los Recursos Naturales.* La Constitución Política del Perú de 1993, en su artículo 2º,

inciso 22, establece que “Toda persona tiene derecho a la paz, la tranquilidad, al disfrute del tiempo libre y al descanso, así como a gozar de un ambiente equilibrado y adecuado para el desarrollo de su vida”. Asimismo, los artículos 66°, 67°, 68° y 69° establecen que los recursos naturales, renovables y no renovables son patrimonio de la Nación, siendo el Estado el promotor del uso sostenible de éstos.

- *Decreto Legislativo N°635, Código Penal del año 1991*; En el título XIII sobre delitos ambientales, menciona las penas privativas de libertad a las personas que descarguen, comercialicen o viertan desechos industriales o domésticos en zonas no autorizadas, con mayor sanción si el causante es funcionario o servidor público.
- *Ley General de Salud N° 26842, del año 1997*. Se reconoce la responsabilidad del Estado frente al cuidado de la salud del ambiente. Así tenemos en el Artículo N° 96 del capítulo IV, se menciona que para la disposición de sustancias y productos peligrosos debe tener en cuenta todas las medidas y precauciones para evitar daños a la salud y el ambiente. Así también, los Arts. 99, 104 y 107 del Capítulo VIII, mencionan sobre los desechos y responsabilidad de las personas naturales o jurídicas a no realizar descargas de compuestos o sustancias contaminantes al aire, agua o suelo.
- *La Ley General del Ambiente, Ley N° 28611*, Conforme al artículo N°1. Toda persona tiene el derecho irrenunciable a vivir en un ambiente saludable, equilibrado y adecuado para el pleno desarrollo de la vida, y tiene el deber de contribuir a una efectiva gestión ambiental y de proteger el ambiente. así como a sus componentes, asegurando particularmente la salud de las personas en forma individual y colectiva, la conservación de la diversidad biológica, el aprovechamiento sostenible de los recursos naturales y desarrollo sostenible del país.

En su artículo N° 9, cuando se refiere a la Política Nacional del Ambiente que su objetivo es mejorar la calidad de vida de las personas y garantizar la permanencia de ecosistemas saludables, viables y funcionales a largo plazo; y el desarrollo sustentable del país, mediante la preservación, cuidado y recuperación del ambiente y sus componentes, la conservación y el aprovechamiento racional y sostenible de los recursos naturales, de una forma responsable y congruente con el respeto a los derechos esenciales de la persona.

En su Artículo N° 31 trata sobre el Estándar de Calidad Ambiental, y lo define como: La medida que establece el nivel de concentración o del grado de elementos, sustancias o parámetros físicos, químicos y biológicos, presentes en el aire, agua o suelo, en su condición de cuerpo receptor, que no representa riesgo significativo para la salud de las personas ni al ambiente.

Acorde al artículo N° 114. Cita que el acceso al agua para consumo humano es un derecho de la población, y que le corresponde al Estado asegurar la vigilancia y protección de aguas que se utilizan para abastecimiento de la población, sin perjuicio de las responsabilidades que correspondan a los particulares. En caso de escasez del recurso hídrico, el Estado asegura el uso preferente del agua para abastecimiento de las necesidades poblacionales, frente a otros usos.

Acorde al artículo N° 120. Establece que el Estado, tiene el deber de la protección de la calidad del recurso hídrico del país. De esta manera el Estado promueve el tratamiento de las aguas residuales con fine de su reúso, considerando como antecedente la obtención de la calidad necesaria para su reutilización, sin afectar la salud humana, el ambiente o las actividades en las que se reutilizaran.

- *Ley N° 29338. Ley de Recursos Hídricos, del 31 de marzo de 2009*, esta ley tiene por finalidad normalizar el uso y gestión integrada del agua, la participación del

Estado y los privados en dicha gestión, basándose en los principios de valoración del agua, priorizar el acceso al agua, participación de los ciudadanos y cultura del agua, seguridad jurídica, el respeto de los usos de agua por las comunidades campesinas y nativas, sustentabilidad, descentralización, prevención, eficiencia, gestión integrada y tutela jurídica; en este sentido se ha creado el Sistema Nacional de Gestión de los Recursos Hídricos, siendo la Autoridad Nacional del Agua el ente rector y la máxima autoridad técnico normativa la cual está integrada por el Consejo Directivo, Jefatura, Tribunal de Resolución de Controversias Hídricas, Órganos Desconcentrados denominados Autoridades Administrativas del Agua y Administradores Locales del Agua; y Órganos de Apoyo.

Para el uso del agua y su vertimiento se ha fijado una retribución económica cuyas tarifas están de acuerdo al uso de infraestructuras hidráulicas mayores y menores, por el servicio de monitoreo y por la gestión de las aguas subterráneas.

La presente ley deroga el Decreto Ley N° 17752, Ley General de Aguas y su reglamento el Decreto Supremo N° 261-69-AP.

- *Reglamento de la Ley de Recursos Hídricos, D.S. N° 001-2010 - AG*, en su Artículo 103 trata sobre la protección del agua, indica que, la protección del agua tiene como finalidad la prevención y deterioro de su calidad; proteger y mejorar el estado de los cuerpos naturales y los ecosistemas acuáticos; implantar medidas; específicas para eliminar o minimizar progresivamente las causas que generan su contaminación y degradación.
- *D.L N° 1083-2008-ANA*. El presente decreto legislativo establece el marco normativo para promover el aprovechamiento racional y la conservación de los recursos hídricos motivando el desarrollo de una cultura de uso responsable entre

todos los usuarios y operadores de infraestructura hidráulica, pública o privada. La Autoridad Nacional del Agua, fija los parámetros de eficiencia para el aprovechamiento de los recursos hídricos, los cuales son requisitos máximos y mínimos aplicables a cada tipo y forma de uso del recurso. La ANA brinda Certificados de Eficiencia en la cual consta el uso eficiente, así como Certificados de Creatividad, Innovación e Implementación para la Eficiencia del Uso del Agua. Los incentivos institucionales que promueve la Autoridad Nacional del Agua son cursos de buenas prácticas, pasantías, premios, divulgación de experiencias exitosas e impulso del uso de equipos y tecnologías innovadoras. Para los usuarios y operadores que incumplan con los parámetros de eficiencia tendrán que presentar un Plan de Adecuación para el uso eficiente de los recursos hídricos hasta cumplir en un tiempo no mayor de 5 años con los parámetros solicitados. La ANA fomenta la reversión de los excedentes de los recursos hídricos, así como el reúso de estos.

- *Decreto Supremo N° 004-2017-MINAM. Aprueban Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Agua y establecen Disposiciones Complementarias.* Compila las disposiciones aprobadas mediante el Decreto Supremo N°002-2008-MINAM, el Decreto Supremo N°023-2009-MINAM y el Decreto Supremo N°015-2015-MINAM, que aprueban los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para agua, quedando sujetos a lo establecido en el presente Decreto Supremo y el Anexo que forma parte integrante del mismo.

Las categorías establecidas para los estándares de calidad ambiental para agua son:

- ✓ Categoría 1: Poblacional y Recreacional.
- ✓ Categoría 2: Extracción, cultivo y otras actividades marino-costeras y continentales.

- ✓ Categoría 3: Riego de vegetales y bebida de animales.
- ✓ Categoría 4: Conservación del ambiente acuático.

### **III. MÉTODO**

#### **3.1 Tipo y Diseño de investigación**

El tipo de investigación que corresponde al presente estudio es de tipo aplicada, por su forma de planteamiento en la búsqueda de nuevos conocimientos, donde se recurre a la información básica ya conocida, con la finalidad de aplicarlos en la resolución de problemas.

El diseño metodológico enfocado cuantitativamente es experimental puro, en el sentido de que se manipulará intencionalmente la variable independiente “Procesos de Ozonización” con diferentes dosis de ozono, con la finalidad de obtener resultados esperados en el comportamiento de la variable dependiente “Remoción de Manganeso”.

#### **3.2 Ámbito temporal y espacial**

##### **3.2.1 Ámbito temporal**

En relación al ámbito temporal, el presente estudio fue ejecutado de acuerdo a lo establecido en el plan, el cual inició con la búsqueda de información, el desarrollo experimental y el informe final correspondiente. La búsqueda de información bibliográfica se inició en mayo del 2022, y se tomó en cuenta revisiones comprendidas entre los años 2005 y 2022, la etapa de pruebas experimentales fue programado entre agosto y setiembre del 2022; y la redacción final del trabajo fue programado para octubre del 2022.

##### **3.2.2 Ámbito espacial**

La muestra de drenaje ácido de mina para el desarrollo de la presente investigación fue tomada de la relavera Quiulacocha, considerada zona de almacenamiento de relaves y drenajes ácidos de la unidad minera Cerro SAC en Cerro de Pasco, ubicada en el distrito de Simón Bolívar, provincia de Pasco. El desarrollo de la fase experimental con las muestras de drenaje ácido fueron trabajadas en un floculador programable en el laboratorio de Geografía y Medio Ambiente de la FIGAE, de la Universidad Nacional Federico Villarreal, ubicada en el distrito de Cercado de Lima, Provincia de Lima.

### **3.3 Variables**

#### 3.3.1 Variable Independiente

Proceso de Ozonización

#### 3.3.2 Variable dependiente

Remoción de Manganeso en DAM

**Tabla 5***Operacionalización de las Variables de Investigación*

Variables	Definición Conceptual	Definición Operacional	Dimensiones	Indicadores	Escala
<b>V.I</b> Procesos de ozonización.	El O <sub>3</sub> es muy eficaz y rápido de eliminar, algunas pruebas realizadas con ozono eliminaron el 87% del manganeso disuelto en solo 5 minutos. El mecanismo de acción del ozono inyectado en el agua puede ejercer su poder oxidante mediante los mecanismos de acción (Becerra, 2022).	La técnica por procesos de ozonización permitirá generar un oxidante altamente efectivo con la formación de Ozono, quien reaccionará con el Manganeso presente en el Drenaje Acido de Mina para dar una formación de Dióxido de Manganeso mucho más estable. El proceso incluye la homogenización de la muestra, tiempo de agitación, variación de pH y dosificación del oxidante.	<b>VARIABLES DEL OPERACIÓN</b>	Volumen	L
				Tiempo	Minutos
				Revoluciones	rpm
			<b>REACTIVO OXIDANTE</b>	Concentración	Gramos
				Dosis	mg/Hr
				Temperatura	°C
<b>V.D</b> Remoción de Manganeso en DAM	La eficiencia de remoción de Manganeso en la reacción de oxidación por proceso de ozonización en concentración inicial de manganeso de 5 mg L-1, pH 4.0 y concentración de ozono de 21.945 mg L-1 fue superior al 100%, lo cual indica que los iones de manganeso se pueden eliminar eficazmente del agua mediante ozonización (Jongdee et al., 2017).	La remoción del manganeso será evaluada mediante la formación de MnO <sub>2</sub> un mineral bastante estable conocido como pirolusita, que bajo esas condiciones forma precipitados de naturaleza insoluble que va a depender de algunas variables como el pH principalmente y cuya eficiencia de remoción puede ser cuantificada en porcentaje de Eficiencia.	<b>PARAMETROS FISICOS</b>	Conductividad Eléctrica	uS/cm
				Potencial de hidrógenos	Unidad de pH
				Manganeso	mg/l
			<b>PARAMETROS QUIMICOS</b>	Eficiencia	%

### **3.4 Población y muestra**

#### 3.4.1 Población

La población corresponde al volumen total de Drenaje Acido depositado en la laguna Quiulacocha en Cerro de Pasco.

#### 3.4.2 Muestra

La muestra de Drenaje Acido considerada para nuestro estudio fue de 90 litros totales, los cuales se dividieron en seis tratamientos (pH: 3, 4, 5, 8, 9 y 10) de 15 litros cada uno y donde cada tratamiento será de 5 litros (tiempos: 5, 10, 15, 20 y 30 minutos) con tres replicas por tratamiento.

### **3.5 Técnicas e Instrumentos para la Recolección de Datos**

#### 3.5.1 Técnicas

- Protocolo para la toma de muestras de efluentes minero-metalúrgicos.
- Manual de seguridad de laboratorios.
- Métodos Normalizados para el análisis de aguas naturales y residuales (APHA).

#### 3.5.2 Instrumentos

- Cadena de Custodia de muestras.
- Fichas de recolección de datos de campo.

#### 3.5.3 Equipos

- Balanza Analítica.
- Equipo de Floculación Programable.
- Espectrofotómetro de Absorción Atómica THERMO SCIENTIFIC.
- Potenciómetro de Mesa HANNA.
- Equipo Multiparámetro HANNA.
- Campana de extracción QUIMIS.
- Plancha de calentamiento THERMO SCIENTIFIC.

### **3.6 Procedimientos**

El procedimiento para el desarrollo de la presente investigación fue realizado en cuatro fases, donde la primera fase sirvió para la toma de muestras y mediciones de campo del Drenaje Acido de Mina depositado en la laguna Quiulacocha, en la segunda fase se realizó la caracterización fisicoquímica del drenaje acido de mina, en la tercera fase se desarrolló la determinación de los parámetros fisicoquímicos, y en la última fase se determinó las eficiencias del tratamiento por ozonización.

#### **3.6.1 Toma de muestras y medición en campo**

Los Para la toma de muestras del Drenaje Acido de Mina se hizo un viaje a la ciudad de Cerro de Pasco, el cual fue tomado de la laguna Quiulacocha convertida hoy en día en un depósito de relaves por parte de la Unidad Minera Cerro SAC. El muestreo se consideró desarrollarlo siguiendo el protocolo de la Norma NOM N° 004-SEMARNAT-2002, de México. De acuerdo al protocolo indicado se utilizó recipientes plásticos de Polipropileno o Polietileno inerte, para lo cual se procedió a lavarlo con detergente de tipo aniónico, agua potable y enjuagado finalmente con agua destilada.

El volumen total de Drenaje Acido tomado fue de 90 litros para los diferentes tratamientos a ensayar y llenados en envases herméticos y estériles, los cuales fueron rotulados con toda la información necesaria que requiere la muestra como el tipo de matriz, la fecha, lugar, coordenadas UTM, parámetros a medir, preservación y otros que considere el investigador.

Los parámetros de campo como la temperatura, pH y conductividad eléctrica fueron medidos con un multiparámetro HANNA, previamente calibrados con los Buffer 4, 7 y 10; y una solución de calibración salina de KCl de 0.01 N respectivamente, posteriormente las muestras fueron trasladadas a lima hasta llegar al laboratorio de la FIGAE-UNFV. Todos los datos de campo fueron registrados en una ficha de recolección de datos y para mayor

seguridad se utilizó la cadena de custodia, de tal manera que se asegure la calidad de la muestra.

### **3.6.2 Caracterización del DAM y corridas experimentales**

Una vez culminada las mediciones de campo como la Temperatura, Potencial de Hidrógenos (pH) y Conductividad Eléctrica (C.E), se procedió a realizar la determinación inicial de Manganeseo de acuerdo al manual de métodos estandarizados para el análisis de aguas naturales y residuales de la APHA.

La determinación del Manganeseo se realizó mediante la técnica de espectroscopia de absorción atómica, donde la muestra fue pasada inicialmente por un sistema de filtración para retirar los sólidos en suspensión que ésta contenía.

Terminado el proceso de filtración se tomó una alícuota de la muestra de 100 ml en un vaso de precipitado para ser llevada a digestión, donde previamente se añadió 5 ml de ácido nítrico concentrado y luego colocada en la plancha de calentamiento con extractor de gases a una temperatura aproximada de 90°C, hasta conseguir una evaporación de aproximadamente el 85% de la muestra.

Seguidamente la muestra fue enfriada y llevada a una fiola de 100 ml lavando el vaso de precipitado repetidas veces con agua destilada y aforando hasta alcanzar el volumen total y procediendo finalmente a agitar para homogenizar.

Antes de proceder a la lectura en el equipo de absorción atómica, se preparó 4 estándares a partir de un patrón de Manganeseo de 1000 ppm, a fin de elaborar la curva de calibración con concentraciones de 0.0, 0.5, 1.0 y 2.0 mg/l, todos en medio ácido.

Terminada la preparación de las muestras y estándares, se realizó las lecturas en el equipo de absorción atómica, verificando la entrada de gases oxidantes y uso del software SOLAR para la determinación de la muestra.

Para el desarrollo de la fase experimental las muestras fueron trabajadas en tres jarras

del floculador programable, una corrida inicial y dos repeticiones finales, para un volumen de 1 litro cada uno. Antes de iniciar el tratamiento con el ozono en medio ácido se procedió a elevar el pH ligeramente de 2.57 a un valor de 3 con el uso de Hidróxido de Calcio, para luego continuar con el acondicionamiento del sistema con mangueras finas para la inyección del ozono.

Para alcanzar una concentración adecuada de ozono se utilizó un balón de oxígeno de 5 Kg y un equipo de transformación de ozono y un difusor final para una inyección fina y homogénea en cada una de las muestras.

Las muestras fueron trabajadas en 5 tiempos diferentes de 5, 10, 15, 20 y 30 minutos y pH de 3, 4, 5, 8, 9 y 10 a fin de evaluar la eficiencia en cada una de ellas, tanto en medio ácido como alcalino, y por triplicado como se indicó anteriormente, a fin de cumplir con el tratamiento de las 90 muestras totales.

La velocidad de agitación del floculador fue de 150 RPM, y los tiempos de control fueron programados para 5, 10, 15, 20 y 30 minutos. En cuanto a la dosificación de ozono fue de 100 mg/ Hora para un volumen de 1000 ml de muestra.

### **3.6.3 Determinación de Parámetros Fisicoquímicos**

Una vez culminado los seis tratamientos con los pH de 3, 4, 5, 8, 9 y 10 se procedió a dejar sedimentar las muestras por un tiempo de 30 minutos y luego se tomó la muestra sobrenadante en frascos limpios de primer uso con aproximadamente 200 ml.

Cada envase plástico que hicieron un total de 90 muestras fueron rotulados de acuerdo al tiempo y dosificación empleada en su tratamiento, para posteriormente ser llevados a digestión y determinar la concentración de Manganeso.

La determinación de Manganeso como ya se indicó en el ítem 3.6.2, se realizó por el método de Absorción Atómica, donde las muestras fueron pasadas inicialmente por un sistema de filtración para retirar los sólidos en suspensión que ésta pueda contener.

Terminado el proceso de filtración se tomaron alícuotas de 100 ml de todas las muestras tratadas en un vaso de precipitado para ser llevada a digestión, donde previamente se añadió 5 ml de ácido nítrico concentrado y luego colocada en la plancha de calentamiento con extractor de gases a una temperatura aproximada de 90°C, hasta conseguir una evaporación de aproximadamente el 85% de la muestra.

Seguidamente las muestras fueron enfriadas y llevadas a una fiola de 100 ml lavando el vaso de precipitado repetidas veces con agua destilada y aforando hasta alcanzar el volumen total y procediendo finalmente a agitar para homogenizar.

Antes de proceder a la lectura en el equipo de absorción atómica, se preparó 4 estándares a partir de un patrón de Manganeso de 1000 ppm, a fin de elaborar la curva de calibración con concentraciones de 0.0, 0.5, 1.0 y 2.0 mg/l, todos en medio ácido.

Terminada la preparación de las muestras y estándares, se realizaron las lecturas en el equipo de absorción atómica, verificando la entrada de gases oxidantes y uso del software SOLAR para la determinación de la muestra.

#### **3.6.4 Determinación de las Eficiencias**

Esta etapa consistió en evaluar los resultados finales obtenidos del parámetro en estudio, el cual será comparado con los Límites Máximos Permisibles de acuerdo a las normas generales para la descarga de efluentes a cuerpos de agua dulce (Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua, Libro VI, Anexo 1-Ecuador). Se evaluó el tratamiento en general de acuerdo a los pH de trabajo y concentración de ozono, donde se procedió a analizar cuáles fueron las dosis óptimas en cada tratamiento en relación con la concentración inicial y final del metal en estudio. Así mismo, se evaluó las eficiencias obtenidas de acuerdo con la dosis de 100 mg de Ozono/h, suministrado a cada tratamiento, y con ello se procedió finalmente a elaborar las tablas y figuras según sea el caso para cada pH de 3, 4, 5, 8, 9 y 10, a fin de conocer el comportamiento por cada dosis utilizada y el

valor óptimo alcanzado con sus eficiencias respectivas. Con los resultados finales obtenidos y analizados cuantitativamente se procedió a realizar la discusión de acuerdo con los antecedentes utilizados en la presente investigación, y proceder finalmente a redactar las conclusiones y recomendaciones de nuestro trabajo final.

### **3.7 Análisis de datos**

El análisis de datos se realizó tomando en cuenta los niveles de medición de las variables dependiente e independiente, con el desarrollo de la estadística pertinente que permitió describir las principales características de las variables tomadas individualmente. En este sentido, como se indicó se llevó a cabo un análisis y descripción de cada una de las variables, para lo cual se utilizó el programa MINITAB 19; por medio del programa en mención se mostró la data estadística descriptiva tabuladas y graficadas; luego de procesar la información con la distribución de datos y ver la prueba de normalidad se llevó a cabo la tabulación de datos cuantitativos de las variables en estudio en una matriz factorial, el cual incluye el análisis de varianza y significancia. Finalmente, se realizó la contrastación de la hipótesis con los resultados obtenidos en la presente investigación.

## IV. RESULTADOS

Los resultados se obtuvieron en base a un solo monitoreo realizado en el mes de setiembre del 2022, seguidamente se aplicaron los seis tratamientos respectivos de acuerdo a los diferentes niveles de pH considerados. Los resultados se dividieron en tres partes: Caracterización del Drenaje Acido de Mina, Niveles de remoción del Manganeseo y Determinación de las Eficiencias de los tratamientos.

### 4.1 Caracterización del Drenaje Acido de Mina

A continuación, se muestran los resultados de la caracterización del Drenaje Acido de Mina tomado en la Relavera Quiulacocha en la ciudad de Cerro de Pasco.

**Tabla 6**

*Resultados iniciales de la caracterización del Drenaje Acido de Mina.*

Parámetros Fisicoquímicos						
Temperatura (°C)	pH	TDS (mg/l)	C.E (uS/cm)	Mn (mg/l)	pH (*)	Mn (*) (mg/l)
21.6	2.57	2845	5456	105.76	5-9	2.0

(\*) Límite Máximo Permisible para descargas a cuerpos de agua dulce (Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua, Libro VI, Anexo 1-Ecuador).

De la Tabla 6, se puede apreciar que el Límite Máximo Permisible para el Manganeseo se encuentra fuera del nivel permitido con 105.76 mg/l, normado en 2.0 mg/l. Así mismo, el pH normado en un valor de 5 a 9, se encuentra por debajo del nivel guía con 2.57, los demás parámetros determinados como Conductividad Eléctrica (EC) y Solidos Totales Disueltos (TDS) no se encuentran normados.

### 4.2 Niveles de remoción del Manganeseo

En las siguientes tablas, se muestran los resultados alcanzados en los seis sistemas de tratamiento en medio ácido y alcalino, con pH de 3, 4, 5, 8, 9 y 10 los cuales fueron trabajados por triplicado y con tiempos de contacto con el Ozono de 5, 10, 15, 20 y 30 minutos. La dosis utilizada en el proceso de Ozonización para la remoción de Manganeseo fue de 100 mg/h para

todos los tratamientos y un volumen de muestra de 1 litro para cada caso en particular, cada tratamiento fue realizado por triplicado para cada tiempo utilizado y se elaboraron figuras en función a los promedios obtenidos, de manera que se pueda observar el comportamiento asumido.

#### 4.2.1 Resultados del Tratamiento a pH 3

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en la remoción de Manganeso por procesos de ozonización a pH 3.

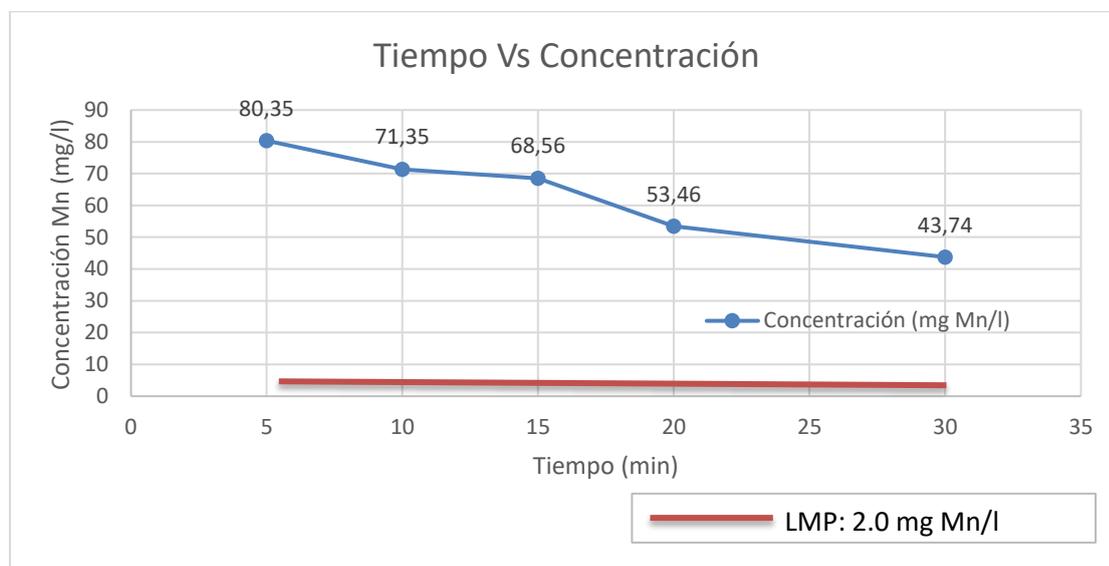
**Tabla 7**

*Resultados de Remoción de Manganeso a pH 3*

<b>MUESTRA</b>	<b>TIEMPOS (Minutos)</b>				
Dosis O <sub>3</sub> (100 mg/hr)	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>30</b>
pH	3.02	2.98	2.56	2.11	1.91
Concentración inicial (Mn)	<b>105.76 mg/l</b>				
<b>REPETICIONES</b>	<b>Concentración de Mn (mg/l)</b>				
1	81.46	70.27	66.52	51.36	43.72
2	80.35	71.35	68.46	55.48	45.94
3	79.24	72.43	70.69	53.54	41.56
<b>PROMEDIO</b>	80.35	71.35	68.56	53.46	43.74

**Figura 4**

*Comportamiento del Manganeso a diferentes tiempos y pH 3*



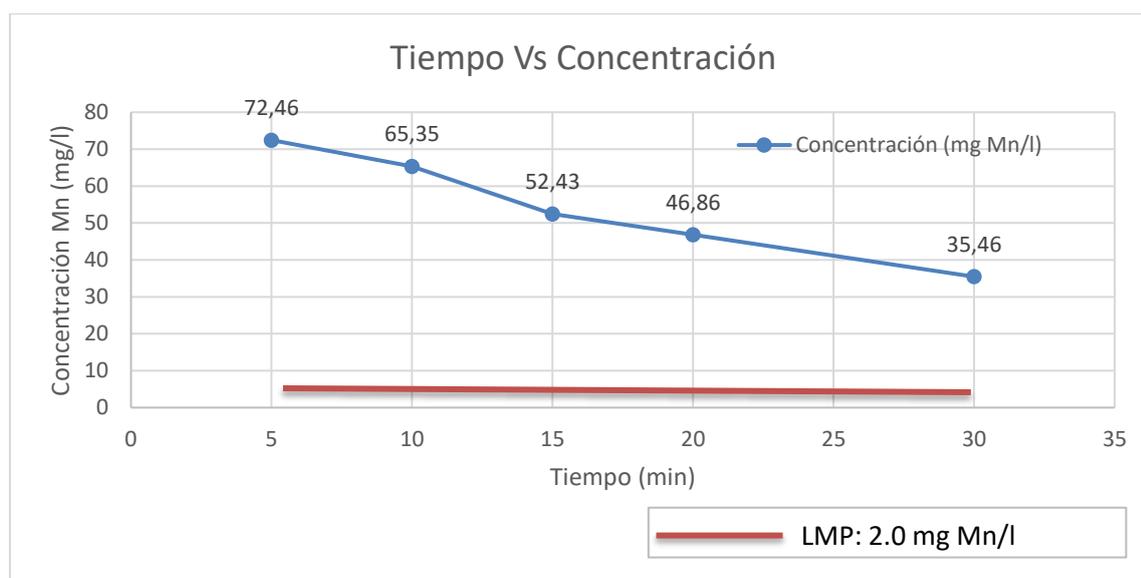
El comportamiento del Manganeso para el primer ensayo a pH 3 muestra un descenso de sus niveles para cada uno de los tiempos considerados (5, 10, 15, 20 y 30 min), donde se aprecia una reducción importante que va desde 105.76 mg/l hasta 43.74 mg/l, presentándose una remoción total para este primer tratamiento de 62.02 mg/l. De acuerdo a este resultado la máxima remoción alcanzada fue con el tiempo de 30 minutos, sin embargo, es preciso aclarar que, pese a haber alcanzado una remoción importante en todos los casos no se alcanza a cumplir con el Límite Máximo Permissible de acuerdo a la norma considerada en la presente investigación normada en 2.0 mg/l.

#### **4.2.2 Resultados del Tratamiento a pH 4**

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en la remoción de Manganeso por procesos de ozonización a pH 4.

**Tabla 8***Resultados de Remoción de Manganeso a pH 4*

MUESTRA	TIEMPOS (Minutos)				
Dosis O <sub>3</sub> (100 mg/hr)	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>30</b>
pH	3.86	3.51	3.12	2.92	2.02
Concentración inicial (Mn)	<b>105.76 mg/l</b>				
REPETICIONES	Concentración de Mn (mg/l)				
1	74.44	65.26	50.61	44.87	33.27
2	72.56	64.44	52.23	46.96	37.46
3	70.38	66.35	54.45	48.74	35.65
<b>PROMEDIO</b>	72.46	65.35	52.43	46.86	35.46

**Figura 5***Comportamiento del Manganeso a diferentes tiempos y pH 4*

El comportamiento del Manganeso para el primer ensayo a pH 4 muestra un descenso de sus niveles para cada uno de los tiempos considerados (5, 10, 15, 20 y 30 min), donde se aprecia una reducción importante que va desde 105.76 mg/l hasta 35.46 mg/l, presentándose una remoción total para este tratamiento de 70.3 mg/l. De acuerdo a este resultado la máxima remoción alcanzada fue con el tiempo de 30 minutos, sin embargo, es preciso aclarar que, pese a haber alcanzado una remoción importante en todos los casos no se alcanza a cumplir con el

Límite Máximo Permissible de acuerdo al nivel guía considerado en la presente investigación cuyo valor fue establecido en 2.0 mg Mn/l (Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua, Libro VI, Anexo 1-República del Ecuador).

#### 4.2.3 Resultados del Tratamiento a pH 5

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en la remoción de Manganese por procesos de ozonización a pH 5.

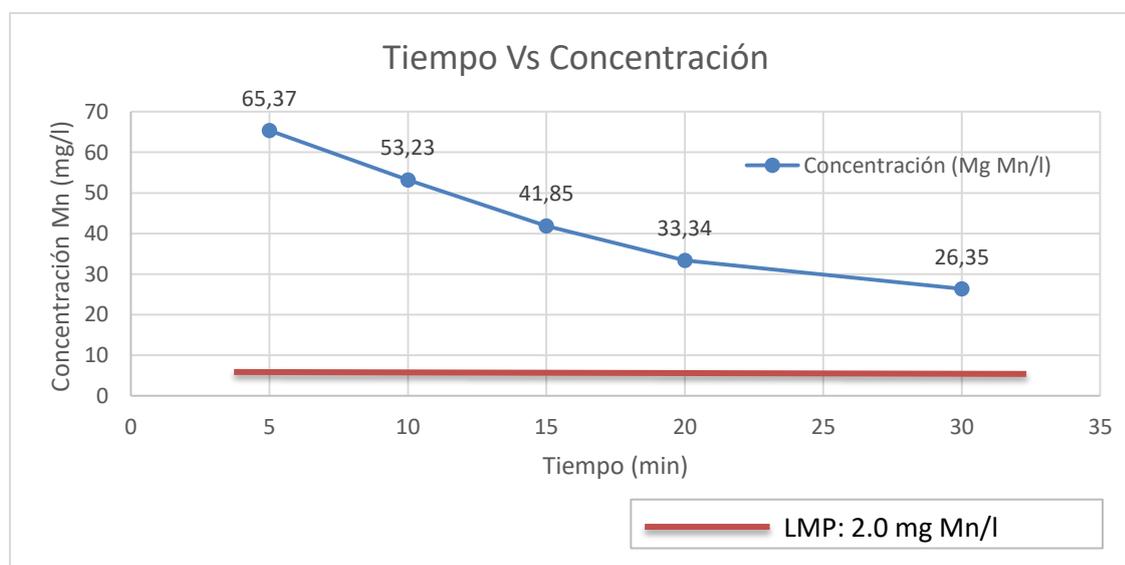
**Tabla 9**

*Resultados de Remoción de Manganese a pH 5*

MUESTRA	TIEMPOS (Minutos)				
Dosis (100 mg/hr)	O <sub>3</sub> 5	10	15	20	30
pH	4.91	4.72	4.12	3.25	2.13
Concentración inicial (Mn)	<b>105.76 mg/l</b>				
REPETICIONES	Concentración de Mn (mg/l)				
1	67.19	51.35	41.39	35.25	28.17
2	63.37	53.23	40.58	31.34	26.35
3	65.55	55.11	42.77	33.43	24.53
<b>PROMEDIO</b>	65.37	53.23	41.58	33.34	26.35

**Figura 6**

*Comportamiento del Manganese a diferentes tiempos y pH 5*



El comportamiento del Manganese para el tercer ensayo a pH 5 muestra un descenso de sus niveles para cada uno de los tiempos considerados (5, 10, 15, 20 y 30 min), donde se aprecia una reducción importante que va desde 105.76 mg/l hasta 26.35 mg/l, presentándose una remoción total para este tratamiento de 79.41 mg/l. De acuerdo a este resultado la máxima remoción alcanzada fue con el tiempo de 30 minutos, sin embargo, es preciso aclarar que, pese a haber alcanzado una remoción importante en todos los casos no se alcanza a cumplir con el Límite Máximo Permisible de acuerdo al nivel guía considerado en la presente investigación cuyo valor fue establecido en 2.0 mg Mn/l (Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua, Libro VI, Anexo 1-República del Ecuador).

#### 4.2.4 Resultados del Tratamiento a pH 8

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en la remoción de Manganese por procesos de ozonización a pH 8.

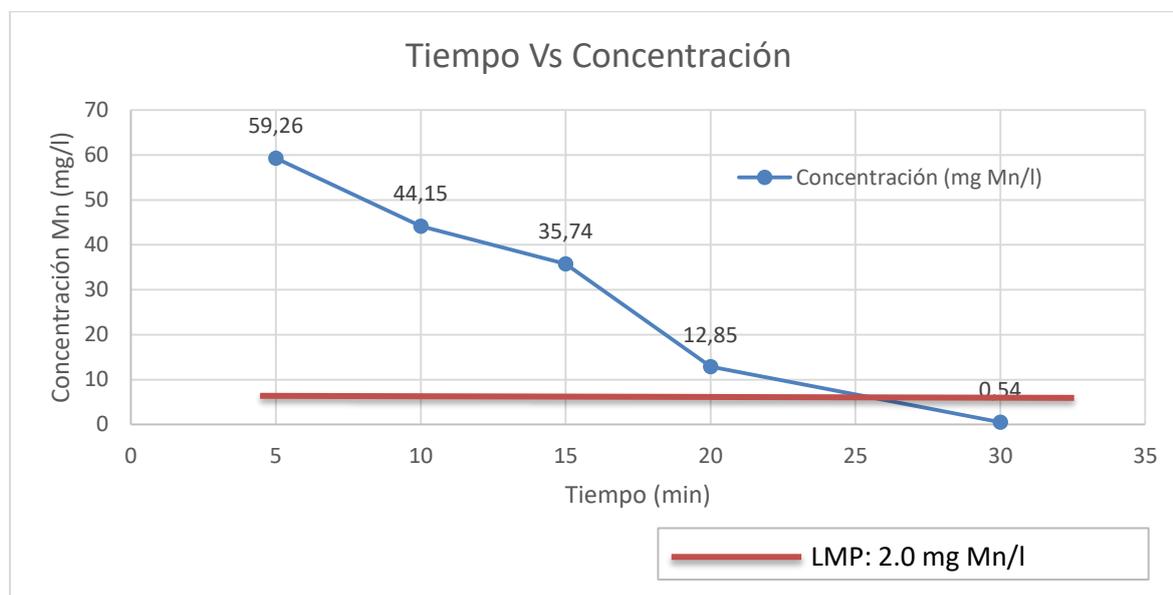
**Tabla 10**

*Resultados de Remoción de Manganese a pH 8*

<b>MUESTRA</b>	<b>TIEMPOS (Minutos)</b>				
Dosis (100 mg/hr)	<sup>O<sub>3</sub></sup> <b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>30</b>
pH	6.15	5.03	4.05	3.62	3.41
Concentración inicial (Mn)	<b>105.76 mg/l</b>				
<b>REPETICIONES</b>	<b>Concentración de Mn (mg/l)</b>				
1	59.16	45.25	37.83	12.84	0.54
2	58.24	44.17	35.74	14.95	0.65
3	60.38	43.03	36.62	10.76	0.43
<b>PROMEDIO</b>	59.26	44.15	35.74	12.85	0.54

**Figura 7**

*Comportamiento del Manganeso a diferentes tiempos y pH 8*



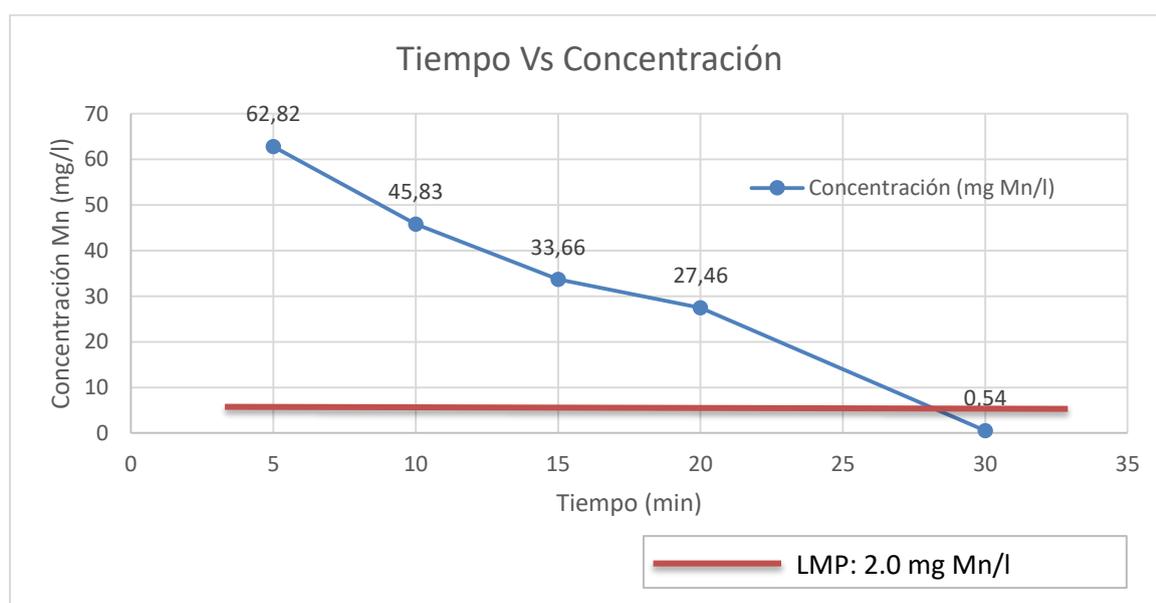
El comportamiento del Manganeso para el cuarto ensayo a pH 8 muestra un descenso de sus niveles para cada uno de los tiempos considerados (5, 10, 15, 20 y 30 min), donde se aprecia una reducción importante que va desde 105.76 mg/l hasta 0.54 mg/l, presentándose una remoción total para este tratamiento de 105.22 mg/l. Es preciso indicar que para los cuatro primeros tiempos de ensayo no se logró cumplir con el LMP, sin embargo, de acuerdo al último resultado obtenido la máxima remoción alcanzada fue con el tiempo de 30 minutos, cuyo tiempo de contacto con la muestra logró alcanzar el Límite Máximo Permissible de acuerdo al nivel guía considerado en la presente investigación cuyo valor fue establecido en 2.0 mg Mn/l (Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua, Libro VI, Anexo 1-República del Ecuador).

#### **4.2.5 Resultados del Tratamiento a pH 9**

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en la remoción de Manganeso por procesos de ozonización a pH 9.

**Tabla 11***Resultados de Remoción de Manganeso a pH 9*

MUESTRA	TIEMPOS (Minutos)				
Dosis O <sub>3</sub> (100 mg/hr)	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>30</b>
pH	8.11	7.49	6.82	5.63	4.54
Concentración inicial (Mn)	<b>105.76 mg/l</b>				
REPETICIONES	Concentración de Mn (mg/l)				
1	64.92	47.93	31.68	27.54	0.64
2	62.81	45.81	33.46	29.36	0.56
3	60.73	43.75	35.85	25.48	0.42
<b>PROMEDIO</b>	62.82	45.83	33.66	27.46	0.54

**Figura 8***Comportamiento del Manganeso a diferentes tiempos y pH 9*

El comportamiento del Manganeso para el cuarto ensayo a pH 9 muestra un descenso de sus niveles para cada uno de los tiempos considerados (5, 10, 15, 20 y 30 min), donde se aprecia una reducción importante que va desde 105.76 mg/l hasta 0.54 mg/l, presentándose una remoción total para este tratamiento de 105.22 mg/l. Es preciso indicar que para los cuatro primeros tiempos de ensayo no se logró cumplir con el LMP, sin embargo, de acuerdo al último resultado obtenido la máxima remoción alcanzada fue con el tiempo de 30 minutos, cuyo

tiempo de contacto con la muestra logró alcanzar el Límite Máximo Permisible de acuerdo al nivel guía considerado en la presente investigación cuyo valor fue establecido en 2.0 mg Mn/l (Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua, Libro VI, Anexo 1- República del Ecuador).

#### 4.2.6 Resultados del Tratamiento a pH 10

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en la remoción de Manganeso por procesos de ozonización a pH 10.

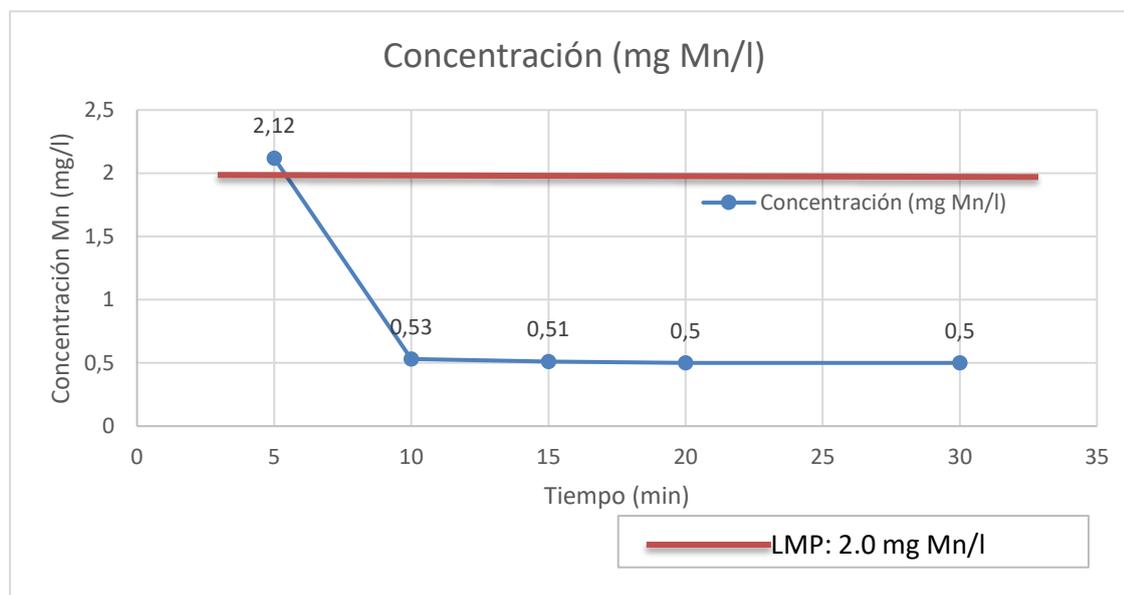
**Tabla 12**

*Resultados de Remoción de Manganeso a pH 10*

<b>MUESTRA</b>	<b>TIEMPOS (Minutos)</b>				
Dosis O <sub>3</sub> (100 mg/hr)	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>30</b>
pH	9.34	9.26	9.12	8.27	7.32
Concentración inicial (Mn)	<b>105.76 mg/l</b>				
<b>REPETICIONES</b>	<b>Concentración de Mn (mg/l)</b>				
1	2,10	0.55	0,50	0.48	0.49
2	1.82	0.51	0.51	0.50	0.51
3	1.64	0.53	0.52	0.52	0.50
<b>PROMEDIO</b>	2.12	0.53	0.51	0.50	0.50

**Figura 9**

*Comportamiento del Manganeso a diferentes tiempos y pH*



El comportamiento del Manganeso para el cuarto ensayo a pH 10 muestra un descenso de sus niveles para cada uno de los tiempos considerados (5, 10, 15, 20 y 30 min), donde se aprecia reducciones importantes que van desde 105.76 mg/l hasta 2.12, 0.53, 0.51, 0.5 y 0.50 mg/l respectivamente, presentándose una remoción total para este tratamiento de 103.54, 105.23, 105.25, 105.25 y 105.26 mg/l respectivamente. Es preciso indicar que para el primer tiempo de ensayo utilizado no se logró cumplir con el LMP, sin embargo, para los cuatro siguientes tiempos se logró alcanzar el Límite Máximo Permisible de acuerdo al nivel guía considerado en la presente investigación cuyo valor fue establecido en 2.0 mg Mn/l (Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua, Libro VI, Anexo 1-República del Ecuador).

#### **4.3 Eficiencias alcanzadas por cada pH**

Finalizados los tiempos de tratamiento de 5, 10, 15, 20 y 30 minutos para los pH de 3, 4 y 5 en medio ácido, y de 8, 9 y 10 en medio alcalino, se procedió a determinar las eficiencias correspondientes a cada tratamiento en particular, según se detallan a continuación:

### 4.3.1 Eficiencias a pH 3

El cálculo de las eficiencias a pH 3, se determinó considerando la concentración inicial de Manganeso y las concentraciones finales para los tiempos de 5, 10, 15, 20 y 30 minutos.

**Tabla 13**

*Eficiencias alcanzadas a pH 3*

MUESTRA	TIEMPOS (Minutos)				
Dosis O <sub>3</sub> (100 mg/hr)	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>30</b>
[ ] Inicial (Mn)	<b>105.76 mg/l</b>				
REPETICIONES	Concentración de Mn (mg/l)				
<b>PROMEDIO</b>	80.35	71.35	68.56	53.46	43.74
<b>% Eficiencia</b>	<b>24.1</b>	<b>32.53</b>	<b>35.17</b>	<b>49.45</b>	<b>58.64</b>

De acuerdo con los resultados obtenidos para los cinco tiempos considerados en el tratamiento se puede apreciar que las eficiencias varían según los tiempos de aplicación del sistema de Ozonificación, donde la mayor eficiencia se logra alcanzar con el tiempo de 30 minutos obteniéndose el 58.64%.

### 4.3.2 Eficiencias a pH 4

El cálculo de las eficiencias a pH 4, se determinó considerando la concentración inicial de Manganeso y las concentraciones finales para los tiempos de 5, 10, 15, 20 y 30 minutos.

**Tabla 14**

*Eficiencias alcanzadas a pH 4*

MUESTRA	TIEMPOS (Minutos)				
Dosis O <sub>3</sub> (100 mg/hr)	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>30</b>
[ ] Inicial (Mn)	<b>105.76 mg/l</b>				
REPETICIONES	Concentración de Mn (mg/l)				
<b>PROMEDIO</b>	72.46	65.35	52.43	46.86	35.46
<b>% Eficiencia</b>	<b>31.48</b>	<b>38.21</b>	<b>50.42</b>	<b>55.69</b>	<b>66.47</b>

De acuerdo con los resultados obtenidos para los cinco tiempos considerados en el tratamiento se puede apreciar que las eficiencias varían según los tiempos de aplicación del sistema de Ozonificación, donde la mayor eficiencia se logra alcanzar con el tiempo de 30 minutos obteniéndose el 66.47%.

#### 4.3.3 Eficiencias a pH 5

El cálculo de las eficiencias a pH 5, se determinó considerando la concentración inicial de Manganeso y las concentraciones finales para los tiempos de 5, 10, 15, 20 y 30 minutos.

**Tabla 15**

*Eficiencias alcanzadas a pH 5*

<b>MUESTRA</b>	<b>TIEMPOS (Minutos)</b>				
Dosis O <sub>3</sub> (100 mg/hr)	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>30</b>
[ ] Inicial (Mn)	<b>105.76 mg/l</b>				
<b>REPETICIONES</b>	<b>Concentración de Mn (mg/l)</b>				
<b>PROMEDIO</b>	65.37	53.23	41.58	33.34	26.35
<b>% Eficiencia</b>	<b>38.19</b>	<b>49.67</b>	<b>60.68</b>	<b>68.47</b>	<b>75.08</b>

De acuerdo con los resultados obtenidos para los cinco tiempos considerados en el tratamiento se puede apreciar que las eficiencias varían según los tiempos de aplicación del sistema de Ozonificación, donde la mayor eficiencia se logra alcanzar con el tiempo de 30 minutos obteniéndose el 75.08%.

#### 4.3.4 Eficiencias a pH 8

El cálculo de las eficiencias a pH 8, se determinó considerando la concentración inicial de Manganeso y las concentraciones finales para los tiempos de 5, 10, 15, 20 y 30 minutos.

**Tabla 16***Eficiencias alcanzadas a pH 8*

<b>MUESTRA</b>	<b>TIEMPOS (Minutos)</b>				
Dosis O <sub>3</sub> (100 mg/hr)	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>30</b>
[ ] Inicial (Mn)	<b>105.76 mg/l</b>				
<b>REPETICIONES</b>	<b>Concentración de Mn (mg/l)</b>				
<b>PROMEDIO</b>	59.26	44.15	35.74	12.85	0.54
<b>% Eficiencia</b>	<b>43.96</b>	<b>58.25</b>	<b>66.20</b>	<b>87.84</b>	<b>99.49</b>

De acuerdo con los resultados obtenidos para los cinco tiempos considerados en el tratamiento se puede apreciar que las eficiencias varían según los tiempos de aplicación del sistema de Ozonificación, donde la mayor eficiencia se logra alcanzar con el tiempo de 30 minutos obteniéndose el 99.49%.

#### **4.3.5 Eficiencias a pH 9**

El cálculo de las eficiencias a pH 9, se determinó considerando la concentración inicial de Manganeseo y las concentraciones finales para los tiempos de 5, 10, 15, 20 y 30 minutos.

**Tabla 17***Eficiencias alcanzadas a pH 9*

<b>MUESTRA</b>	<b>TIEMPOS (Minutos)</b>				
Dosis O <sub>3</sub> (100 mg/hr)	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>30</b>
[ ] Inicial (Mn)	<b>105.76 mg/l</b>				
<b>REPETICIONES</b>	<b>Concentración de Mn (mg/l)</b>				
<b>PROMEDIO</b>	62.82	45.83	33.66	27.46	0.54
<b>% Eficiencia</b>	<b>40.6</b>	<b>56.66</b>	<b>68.17</b>	<b>74.03</b>	<b>99.49</b>

De acuerdo con los resultados obtenidos para los cinco tiempos considerados en el tratamiento se puede apreciar que las eficiencias varían según los tiempos de aplicación del sistema de Ozonificación, donde la mayor eficiencia se logra alcanzar con el tiempo de 30

minutos obteniéndose el 99.49%.

#### 4.3.6 Eficiencias a pH 10

El cálculo de las eficiencias a pH 10, se determinó considerando la concentración inicial de Manganeso y las concentraciones finales para los tiempos de 5, 10, 15, 20 y 30 minutos.

**Tabla 18**

*Eficiencias alcanzadas a pH 10*

<b>MUESTRA</b>	<b>TIEMPOS (Minutos)</b>				
Dosis O <sub>3</sub> (100 mg/hr)	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>30</b>
[ ] Inicial (Mn)	<b>105.76 mg/l</b>				
<b>REPETICIONES</b>	<b>Concentración de Mn (mg/l)</b>				
<b>PROMEDIO</b>	2.12	0.53	0.51	0.50	0.50
<b>% Eficiencia</b>	<b>97.99</b>	<b>99.49</b>	<b>99.51</b>	<b>99.53</b>	<b>99.53</b>

De acuerdo con los resultados obtenidos para los cinco tiempos considerados en el tratamiento se puede apreciar que las eficiencias para pH 10, son las más altas según los tiempos de aplicación del sistema de Ozonificación, donde las eficiencias presentan promedios del 99 %.

#### 4.4 Análisis Estadístico

Para poder verificar la aplicación del tratamiento de ozonización para remover el Manganeso presente en los Drenajes Ácidos de Mina en la Relavera Quiulacocha, 2022, se aplicó la verificación estadística de un DCA (Diseño Completamente Aleatorizado) de tal forma que permita comprobar la consistencia estadística de los datos, así se procede a analizar los datos estadísticamente

##### 4.4.1. Análisis Estadístico Descriptivo Comparativo

Se aplica la remoción de Manganeso presente en los Drenajes Ácidos de Mina en la Relavera Quiulacocha, aplicando el proceso de ozonización aplicado a diferentes concentraciones y tiempos para poder evaluar la dosis optima y la eficiencia de remoción del mismo ordenando los datos en la siguiente tabla:

**Tabla 19**

*Agrupación de resultados de aplicación de ozonización para la remoción de Manganeso presente en los Drenajes Ácidos de Mina en la Relavera Quiulacocha*

ID	pH	Tratamiento	Repetición	Dosis	Concentración de Remoción (mg/l)	Eficiencia de remoción (%)
1	3	T1	R1	D1	74.44	29.614
2	3	T1	R1	D2	65.26	38.294
3	3	T1	R1	D3	50.61	52.146
4	3	T1	R1	D4	44.87	57.574
5	3	T1	R1	D5	33.27	68.542
6	3	T1	R2	D1	72.56	31.392
7	3	T1	R2	D2	64.44	39.070
8	3	T1	R2	D3	52.23	50.615
9	3	T1	R2	D4	46.96	55.598
10	3	T1	R2	D5	37.46	64.580
11	3	T1	R3	D1	70.38	33.453
12	3	T1	R3	D2	66.35	37.264
13	3	T1	R3	D3	54.45	48.516
14	3	T1	R3	D4	48.74	53.915
15	3	T1	R3	D5	35.65	66.292
16	4	T2	R1	D1	74.44	29.614
17	4	T2	R1	D2	65.26	38.294
18	4	T2	R1	D3	50.61	52.146
19	4	T2	R1	D4	44.87	57.574
20	4	T2	R1	D5	33.27	68.542
21	4	T2	R2	D1	72.56	31.392
22	4	T2	R2	D2	64.44	39.070
23	4	T2	R2	D3	52.23	50.615
24	4	T2	R2	D4	46.96	55.598
25	4	T2	R2	D5	37.46	64.580
26	4	T2	R3	D1	70.38	33.453
27	4	T2	R3	D2	66.35	37.264
28	4	T2	R3	D3	54.45	48.516
29	4	T2	R3	D4	48.74	53.915
30	4	T2	R3	D5	35.65	66.292
31	5	T3	R1	D1	67.19	36.469
32	5	T3	R1	D2	51.35	51.447
33	5	T3	R1	D3	41.39	60.864
34	5	T3	R1	D4	35.25	66.670
35	5	T3	R1	D5	28.17	73.364
36	5	T3	R2	D1	63.37	40.081
37	5	T3	R2	D2	53.23	49.669

---

38	5	T3	R2	D3	40.58	61.630
39	5	T3	R2	D4	31.34	70.367
40	5	T3	R2	D5	26.35	75.085
41	5	T3	R3	D1	65.55	38.020
42	5	T3	R3	D2	55.11	47.891
43	5	T3	R3	D3	42.77	59.559
44	5	T3	R3	D4	33.43	68.391
45	5	T3	R3	D5	24.53	76.806
46	8	T4	R1	D1	59.16	44.062
47	8	T4	R1	D2	45.25	57.214
48	8	T4	R1	D3	37.83	64.230
49	8	T4	R1	D4	12.84	87.859
50	8	T4	R1	D5	0.54	99.489
51	8	T4	R2	D1	58.24	44.932
52	8	T4	R2	D2	44.17	58.236
53	8	T4	R2	D3	35.74	66.207
54	8	T4	R2	D4	14.95	85.864
55	8	T4	R2	D5	0.65	99.385
56	8	T4	R3	D1	60.38	42.908
57	8	T4	R3	D2	43.03	59.314
58	8	T4	R3	D3	36.62	65.374
59	8	T4	R3	D4	10.76	89.826
60	8	T4	R3	D5	0.43	99.593
61	9	T5	R1	D1	64.92	38.616
62	9	T5	R1	D2	47.93	54.680
63	9	T5	R1	D3	31.68	70.045
64	9	T5	R1	D4	27.54	73.960
65	9	T5	R1	D5	0.64	99.395
66	9	T5	R2	D1	62.81	40.611
67	9	T5	R2	D2	45.81	56.685
68	9	T5	R2	D3	33.46	68.362
69	9	T5	R2	D4	29.36	72.239
70	9	T5	R2	D5	0.56	99.470
71	9	T5	R3	D1	60.73	42.578
72	9	T5	R3	D2	43.75	58.633
73	9	T5	R3	D3	35.85	66.102
74	9	T5	R3	D4	25.48	75.908
75	9	T5	R3	D5	0.42	99.603
76	10	T6	R1	D1	2,10	98.014
77	10	T6	R1	D2	0.55	99.480
78	10	T6	R1	D3	0,50	99.523
79	10	T6	R1	D4	0.48	99.546
80	10	T6	R1	D5	0.49	99.537
81	10	T6	R2	D1	1.82	98.279

82	10	T6	R2	D2	0.51	99.518
83	10	T6	R2	D3	0.51	99.518
84	10	T6	R2	D4	0.5	99.527
85	10	T6	R2	D5	0.51	99.518
86	10	T6	R3	D1	1.64	98.449
87	10	T6	R3	D2	0.53	99.499
88	10	T6	R3	D3	0.52	99.508
89	10	T6	R3	D4	0.52	99.508
90	10	T6	R3	D5	0.5	99.527

De la siguiente agrupación se datos se puede apreciar los tratamientos y dosis aplicadas para después poder analizar la más adecuada y favorable para la remoción de Manganeso presente en los Drenajes Ácidos de Mina en la Relavera Quiulacochoa.

Teniendo en cuenta los resultados finales tanto de concentraciones de remoción como eficiencia en la aplicación de ozonización en la remoción la remoción de Manganeso presente en los Drenajes Ácidos de Mina en la Relavera Quiulacochoa se tiene:

#### **Tabla 20**

*Resultados de aplicación del tratamiento en concentraciones como en eficiencia de remoción con mejores resultados*

<b>pH</b>	<b>Tratamiento</b>	<b>Repetición</b>	<b>Dosis</b>	<b>Concentración de remoción (mg/l)</b>	<b>Eficiencia de remoción (%)</b>
8	T4	R1	D5	0.54	99.48941
8	T4	R2	D5	0.65	99.38540
8	T4	R3	D5	0.43	99.59342
9	T5	R2	D5	0.56	99.47050
9	T5	R3	D5	0.42	99.60287
10	T6	R1	D2	0.55	99.47995
10	T6	R1	D3	0,50	99.52270
10	T6	R1	D4	0.48	99.54614
10	T6	R1	D5	0.49	99.53669
10	T6	R2	D2	0.51	99.51778
10	T6	R2	D3	0.51	99.51778
10	T6	R2	D4	0.5	99.52723
10	T6	R2	D5	0.51	99.51778
10	T6	R3	D2	0.53	99.49887
10	T6	R3	D3	0.52	99.50832
10	T6	R3	D4	0.52	99.50832
10	T6	R3	D5	0.5	99.52723

De lo que se desprende el resultado de para remoción de Manganese aplicando el tratamiento de ozonización:  $0.51375 \pm 0.13066$  (mg/l) y para la eficiencia de remoción de Manganese aplicando el tratamiento de ozonización se tiene:  $99.51 \pm 0.046$  (%), lo que expresa los resultados agrupados estadísticamente tanto de remoción en concentración de Manganese como la eficiencia de remoción de este.

#### 4.4.2. Análisis Estadístico Inferencial

Después de analizar estadísticamente la muestra se quiere afirmar que la dosis optima está ubicada entre las dosis 5 (100 mg/h de ozono en 30 min de aplicación) para ellos se aplica el Diseño Completamente Aleatorizado (DCA) el cual evaluara la significancia de las dosis aplicadas, así como el tratamiento aplicado.

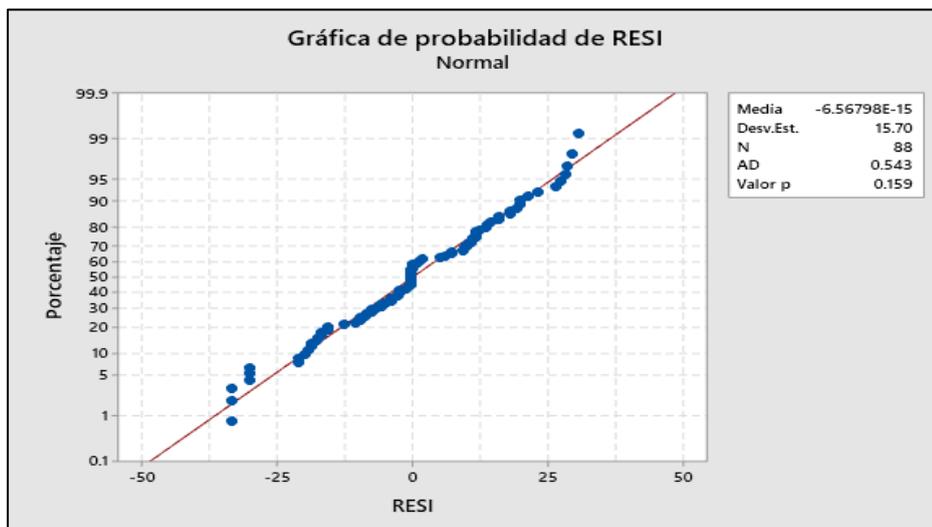
- ✓ **Distribución de los errores:** Para ello se evalúa la conformación y agrupación de la muestra por residuos para cual se aplica la prueba Anderson-Darling (AD) la cual mide qué tan bien siguen los datos una distribución en particular, para ello se plantean las siguientes hipótesis:

$H_0$ : Los residuos presentan una distribución normal

$H_a$ : Los residuos no presentan una distribución normal

#### Figura 10

*Resultados de aplicación para prueba de distribución de datos en la investigación*



**Nota:** Elaborado en MINITAB Versión 19.

De lo que podemos inferir que con una significancia del 5% con resultado  $AD = 0.543$  y un  $p\text{-valor} = 0.159$  que es mayor a 0.05 de lo que se concluye que los datos presentan una distribución normal.

✓ **Homogeneidad de Varianzas:** Para ello se aplicó la prueba de Bartlett para lo cual se aplican las hipótesis:

$H_0$ : Las Varianzas son iguales

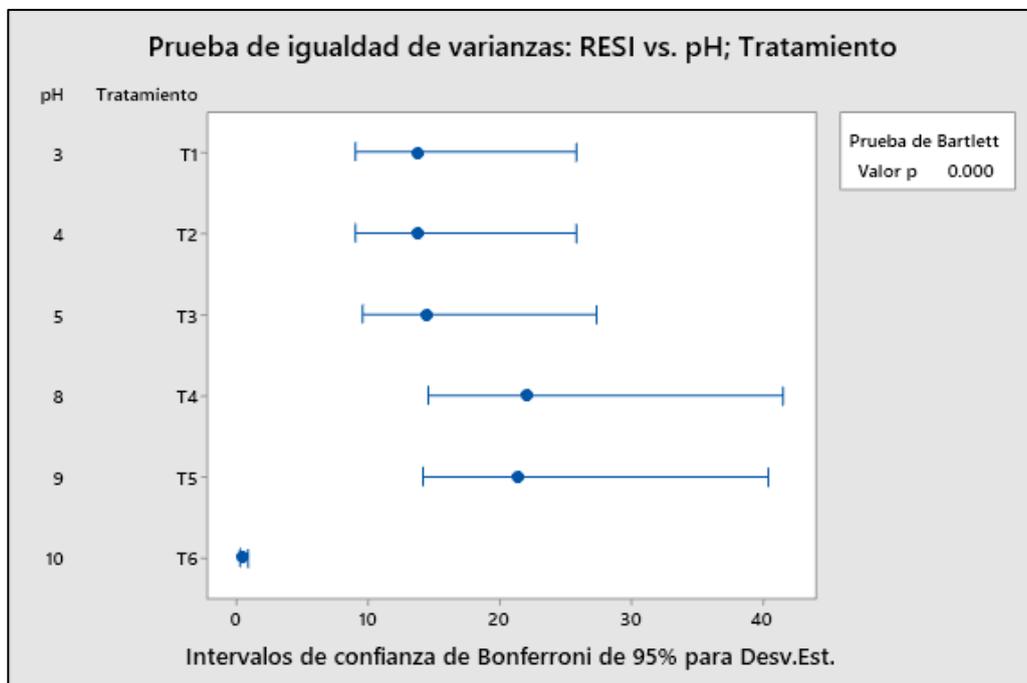
$H_a$ : Al menos una varianza es diferente

Obteniendo un indicador de Bartlett de 78.93 y un  $p\text{-valor} = 0.00$ , por lo cual aceptamos la hipótesis alterna y negamos la nula de lo que se concluye que con una significancia de 5%, al menos una varianza en los datos es diferente.

Lo cual se aprecia en la siguiente gráfica:

**Figura 11**

*Verificación de homogeneidad de varianzas del tratamiento aplicado*



*Nota.* Se aprecia que presentan varianzas diferentes afianzando las varianzas más pequeñas en el tratamiento 6 con pH 10, elaborado en MINITAB Versión 19.

- ✓ **Verificación estadística de los tratamientos aplicados:** Se plante para ello las siguientes hipótesis:

H<sub>0</sub>:  $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$  (No hay diferencia significativa entre los tratamientos)

H<sub>a</sub>: Al menos una varianza es diferente (Existen diferencias significativas entre los tratamientos)

De análisis realizado se tiene un indicador  $F = 21.24$  y un p-valor = 0.00 que es menor a 0.05 por lo que se rechaza la hipótesis nula y acepta la hipótesis alterna por lo que con una significancia del 5% se puede afirmar que existen diferencias significativas entre los tratamientos.

- ✓ **Efectividad de los tratamientos aplicados:** Para ellos se aplica la comparación de tukey teniendo en cuenta los siguientes supuestos:

H<sub>0</sub>:  $\mu_i = \mu_j$

H<sub>a</sub>:  $\mu_i \neq \mu_j$

**Tabla 21**

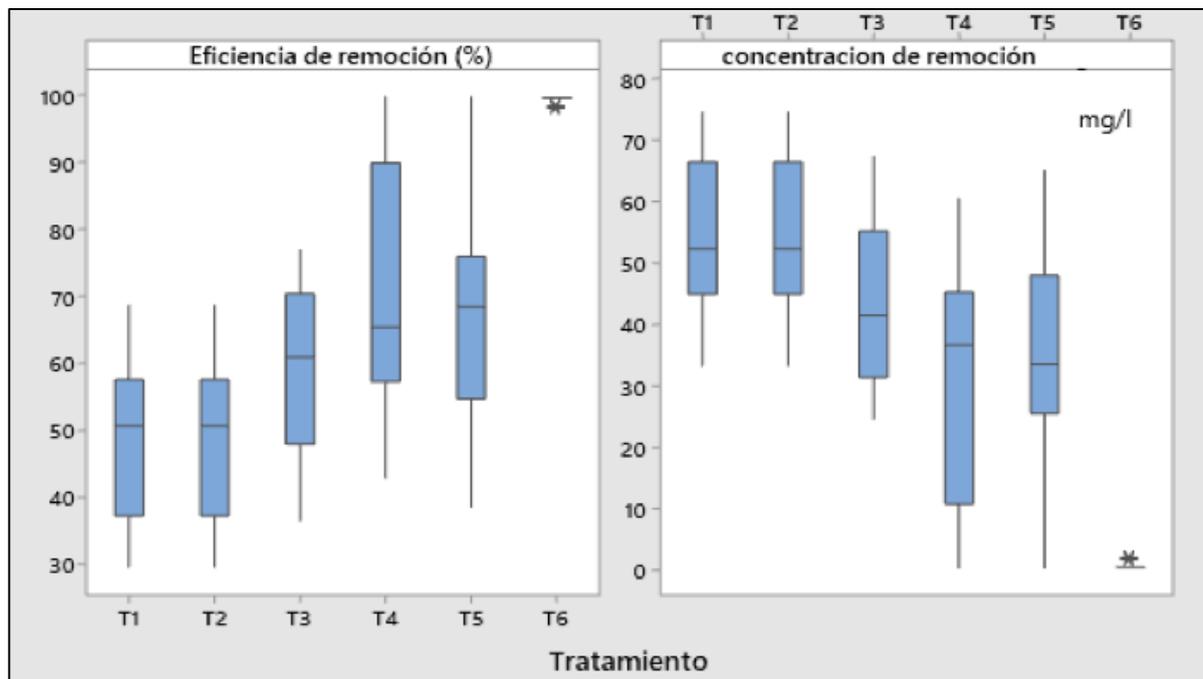
*Prueba de Comparación Tukey respecto a las concentraciones de remoción de Manganeso al aplicar el tratamiento de ozonización*

Tratamiento	N	Media	Agrupación	
T1	15	54.5113	A	
T2	15	54.5113	A	
T3	15	43.974	A	B
T5	15	34.0627		B
T4	15	30.706		B
T6	13	0.6985		C

*Nota.* Elaborado en MINITAB Versión 19, las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

**Figura 12**

*Comparación Tukey según remoción por tratamientos aplicados*



*Nota.* Elaborado en MINITAB Versión 19

De esto se puede inferir que el tratamiento más eficiente es el tratamiento 6, el pH óptimo del proceso de remoción de manganeso es 10, la dosis óptima aplicada es 100 mg/h de ozono en 30 min de aplicación (dosis 5), presentando una eficiencia de remoción de 99.51473% y una concentración de remoción de 0.51375 mg/l de manganeso.

#### 4.5. Contratación de Hipótesis de la investigación

Para poder contrastar las hipótesis tanto general como específica se contrasta de la siguiente manera:

**Tabla 22***Contrastación de Hipótesis de Investigación*

HIPÓTESIS GENERAL	ARGUMENTACIÓN	CONTRASTACIÓN
El tratamiento por procesos de ozonización permitirá remover el Manganeso presente en los Drenajes Ácidos de Mina en la Relavera Quiulacochoa, 2022.	Según los resultados y el análisis estadístico respectivo el proceso de ozonización permite remover eficientemente el manganeso de las aguas acidas presentando en promedio una eficiencia de 99% de remoción en pH básico	Verdadera
HIPÓTESIS ESPECÍFICAS		
Los niveles de los parámetros fisicoquímicos se encuentran fuera de los Límites Máximos Permisibles en los Drenajes Ácidos de Mina en la Relavera Quiulacochoa.	Los parámetros analizados se encuentran fuera de los LMP vigentes por lo que es necesario tratar las aguas para equilibrar sus concentraciones	Verdadera
Mediante procesos de ozonización se logra reducir las concentraciones de Manganeso presente en los Drenajes Ácidos de Mina de la Relavera Quiulacochoa.	Se logro obtener la concentración de 0.51 mg/l de manganeso en el agua analizada reduciendo drásticamente la concentración inicial por medio de la ozonización	Verdadera
Los procesos de ozonización muestran resultados eficientes en la remoción de Manganeso presente en los Drenajes Ácidos de Mina de la Relavera Quiulacochoa.	Se logro una eficiencia de 99.50% de remoción de manganeso con 100 mg/h de ozono en 30 minutos de aplicación en los Drenajes Ácidos de Mina de la Relavera Quiulacochoa lo que demuestra un resultado óptimo de remoción.	Verdadera

## V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tewalt et al. (2005), en su artículo científico *“Use of ozone to remediate manganese from coal mine drainage waters”*, manifiestan que el manganeso es un elemento metálico difícil de eliminar del drenaje de mina que llega a alcanzar niveles de pH ácido o neutro, aun sabiendo que de acuerdo a la predicción termodinámica el oxígeno atmosférico o en solución debe oxidar el manganeso disuelto ( $Mn^{2+}$ ) a un óxido o hidróxido, esto no sucede necesariamente en soluciones acuosas ácidas, en este sentido se pudo observar por el contrario que el ozono ( $O_3$ ) oxida el  $Mn^{2+}$  a  $Mn^{4+}$  como  $MnO_2$ . De los resultados se obtuvo que las concentraciones de manganeso disuelto en el efluente tratado se redujeron en un 98%, el hierro en un 99%, el cobalto en un 78% y níquel en un 8%. Los niveles de Eh-pH en las muestras de agua puestas a tratamiento con ozono demostraron un cambio de especiación del  $Mn^{2+}$  al campo de estabilidad del dióxido de manganeso ( $MnO_2$ ) o  $Mn^{4+}$ . De acuerdo a los resultados de nuestra investigación, el cual fue trabajado en medio ácido y alcalino para ver la eficiencia del ozono en la remoción de Manganeso, el tiempo óptimo para ambos casos fue de 30 minutos, para todos los niveles de pH 3, 4, 5, 8, 9 y 10, cuyas concentraciones bajaron de 105.76 mg/l hasta 43.74, 35.46, 26.35, 0.54, 0.54 y 0.50 mg/l respectivamente. En cuanto a las eficiencias para 30 minutos de contacto con el ozono, estas variaron de igual manera según el pH trabajado, así tenemos que para pH 3 se obtuvo una eficiencia del 58.64%, para pH 4 el 66.47%, para pH 5 el 75.08%, para pH 8 el 99.49%, para pH 9 el 99.49% y finalmente para pH 10 el 99.53%.

Jongdee et al. (2017) en su artículo científico *“Manganese Removal from Aqueous Solution by Ozonation Process Designed by Box-Behken Design (BBD)”*, plantearon como objetivo investigar las interacciones en la remoción de manganeso de agua contaminada por procesos de oxidación a través de la ozonización. Es así como oxidó iones de manganeso ( $Mn^{2+}$ ) en solución a dióxido de manganeso ( $MnO_2$ ) en su forma sólida marrón, con la finalidad de reducir los niveles de iones de manganeso en el agua por debajo del límite permitido para

agua de consumo potable normado en  $0.05 \text{ mg L}^{-1}$ . Los efectos independientes como la concentración inicial de manganeso (5, 10 y  $15 \text{ mg L}^{-1}$ ), pH inicial de soluciones (3, 4 y 5) y concentraciones de ozono (10.970, 21.945 y  $32.920 \text{ mg L}^{-1}$ ) influenciaron en el diseño de Box-Behnken (BBD) para buscar las condiciones óptimas e incluyeron los efectos principales y otros efectos. La concentración de ozono en el reactor incrementó con el aumento del tiempo de funcionamiento de un generador de ozono y aumentó linealmente a razón de  $2.194 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Se observó en los resultados como todos los factores afectaron significativamente la tasa de eliminación de manganeso; la concentración inicial de manganeso se correlacionó negativamente, mientras que el pH y la concentración de ozono se correlacionaron positivamente con el porcentaje de remoción. Además, se pudo apreciar que el porcentaje de remoción se redujo con el incremento de la concentración de ozono porque a niveles más altos de ozono, el  $\text{MnO}_2$  en forma sólida se convirtió en  $\text{MnO}_4$  y se volvió a disolver en una solución, un proceso conocido como sobreoxidación. Concluyéndose que la eficiencia de remoción de manganeso en la reacción de oxidación por proceso de ozonización en concentración inicial de manganeso de  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4.0 y concentración de ozono de  $21.945 \text{ mg L}^{-1}$  fue superior al 100%, lo cual indica que los iones de manganeso se pueden eliminar eficazmente del agua mediante ozonización. Para el caso de nuestra investigación se trabajó con una dosis estándar de ozono de  $100 \text{ mg/h}$  para todos los tratamientos (pH: 3, 4, 5, 8, 9, y 10), sin embargo, es preciso indicar que para pH 4, en nuestra investigación para un tiempo máximo de 30 minutos se logró remover el manganeso desde un valor de  $105.76 \text{ mg/l}$  hasta  $35.46 \text{ mg/l}$ , llegándose a alcanzar una eficiencia máxima del 66.47%. Este resultado difiere de lo obtenido por Jongdee, et al., posiblemente asociado a los diferentes tiempos de trabajo y dosis utilizadas en los tratamientos.

De acuerdo con Seo et al. (2010), en su artículo científico "*Removal of Dissolved Heavy Metals in Abandoned Mine Drainage by Ozone Oxidation System*", plantearon evaluar la

oxidación del ozono de los iones disueltos de Fe, Mn,  $\text{SO}_4^{2-}$  y el color en drenajes mineros abandonados mediante la realización de una operación a escala de banco en varios tiempos de reacción en un reactor de ozono. Dentro de la metodología se recolectó el efluente de un drenaje de mina abandonada (AMD) cerca de la mina J en Jungsungun, el reactor de ozono se hizo funcionar a tiempos de reacción de ozono de 10, 20 y 30 min con dosis de ozono de 0,0 y 2,4 g  $\text{O}_3/\text{h}$ . Las muestras de cada efluente de la filtración de arena subsiguiente se recolectaron regularmente y se analizaron para pH (7.65), Fe (25.3 mg/l), Mn (2.04 mg/l), Al, Cr, Hg,  $\text{SO}_4^{2-}$  (371 mg/l), alcalinidad, color, ORP, TDS y EC. Las concentraciones de Fe y Mn en el efluente del filtro de arena fueron inferiores a 0,1 mg/L, por debajo de las concentraciones de los estándares de calidad del agua potable de Corea (Fe, Mn < 0,30 mg/L). Concluyéndose que la oxidación con ozono de los metales pesados disueltos y la posterior filtración con arena de los precipitados metálicos son una alternativa deseable para la eliminación de metales pesados en Drenajes Ácidos de Mina. A diferencia de nuestra investigación, donde la muestra con manganeso no fue pasada por un filtro de arena, y se trabajó con una dosis de 100 mg/h de ozono a pH 8 y con tiempos de 10, 20 y 30 minutos, se obtuvo como resultados finales 44.15, 12.85 y 0.54 mg/l respectivamente, alcanzándose eficiencias del 58.25, 87.84 y 99.49 % respectivamente.

## VI. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos en la caracterización del drenaje ácido de mina tomada de la relavera Quiulacocha en Cerro de Pasco, el nivel de pH fue de 2.57 encontrándose por debajo del LMP establecido entre 5-9, y la concentración de Manganeseo fue 105.76 mg/l excediendo el LMP normado en 2.0 mg/l., mientras que los niveles de Conductividad Eléctrica y Sólidos Totales Disueltos no cuentan con Límites Máximos Permisibles.

Con relación al tratamiento aplicado con ozono para los seis niveles de pH (3, 4, 5, 8, 9 y 10) en medio ácido y alcalino, se concluye que el tiempo óptimo para la remoción de Manganeseo para una dosis de 100 mg/h, fue de 30 minutos para todos los casos, cuyas concentraciones se redujeron hasta 43.74, 35.46, 26.35, 0.54, 0.54 y 0.50 mg/l respectivamente partiendo de una concentración inicial de 105.76 mg/l.

De acuerdo al tercer objetivo planteado podemos concluir que para los seis niveles de pH (3, 4, 5, 8, 9 y 10) en medio ácido y alcalino, para una dosis de Ozono de 100 mg/h, el tiempo óptimo fue de 30 minutos, donde las eficiencias en la remoción de manganeseo fueron de 58.64%, 66.47%, 75.08%, 99.49%, 99.49% y 99.53% respectivamente.

De los seis niveles de pH trabajados se puede concluir que el medio alcalino (8, 9 y 10) resultó ser el ideal para la remoción de Manganeseo mediante procesos de ozonización, por el cual se llegó a cumplir con el Límite Máximo Permisible (2.0 mg/l), con concentraciones finales de 0.54, 0.54 y 0.50 mg/l y eficiencias del 99.49%, 99.49% y 99.53% respectivamente.

## VII. RECOMENDACIONES

Con la finalidad de reducir la contaminación por drenajes ácidos de mina generadas en las unidades mineras, se recomienda el tratamiento por procesos de ozonización en medio alcalino (superiores a 8) por su alta eficiencia demostrada en la remoción de Manganeso.

De acuerdo con la caracterización de los drenajes ácidos de mina de la presente investigación se trabajó con una concentración promedio de Manganeso de 105 mg/l, por lo que se recomienda realizar otras investigaciones con drenajes ácidos de mina que presenten concentraciones superiores al del presente estudio, a fin de conocer la eficiencia del sistema para esos casos.

A fin de observar posibles variaciones de optimización en la remoción de Manganeso presente en los Drenajes Ácidos de Mina, se recomienda variar las condiciones ambientales y operacionales del proceso de ozonización en general, como la dosis del oxidante, la temperatura de trabajo, los tiempos de agitación, el volumen de trabajo y el número de revoluciones por minuto.

Se recomienda utilizar el ozono como un oxidante capaz de realizar múltiples funciones, el cual se transforma en oxígeno puro luego de ser aplicado por un corto tiempo, no dejando efectos residuales para el ambiente que puedan alterar e impactar negativamente sobre los diferentes ecosistemas naturales y artificiales.

## VIII. REFERENCIAS

- Abdul, H., Shahr, M., Akbar, N. A., y Alazaiza, M. Y. D. (2020). *The removal efficiency of iron and manganese from pre-ozonated groundwater using limestone filter*. *Water Quality Research Journal*. <https://doi.org/10.2166/wqrj.2020.014>
- Aduvire, O. (2006). *Control y Tratamiento de aguas acidas en Procesos Mineros-Metalúrgicos*. Instituto Geológico y Minero de España. Dirección de Recursos Minerales y Geoambiente. Madrid, España. [https://info.igme.es/sidpdf/113000/258/113258\\_0000001.pdf](https://info.igme.es/sidpdf/113000/258/113258_0000001.pdf)
- Ávila, W. y Casachagua, D (2012). *Obtención de resinas de manganeso para intercambiadores iónicos por oxidación de sales de manganeso con ozono*. [Tesis para optar el Título de ingeniero Químico. Universidad Nacional del Centro del Perú] Repositorio de la Universidad Nacional de Cajamarca <https://repositorio.uncp.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12894/3698/Avila%20De%20La%20Cruz-Casachagua%20Condor.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Ayzanoa, K. y Mendoza, J. (2018). *Remoción del manganeso del efluente minero metalúrgico utilizado en el proceso de oxidación con hipoclorito de calcio en una planta de tratamiento de aguas ácidas-ubicada en la región Huancavelica* [Tesis de licenciatura, Universidad Nacional del Callao]. Repositorio institucional de la Universidad Nacional del Callao. [https://repositorio.unac.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12952/3241/Ayzanoa%20Alca%20y%20Mendoza%20Tanta\\_TITULO%20AMBIENTAL\\_2018.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://repositorio.unac.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12952/3241/Ayzanoa%20Alca%20y%20Mendoza%20Tanta_TITULO%20AMBIENTAL_2018.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
- Barrera, D. (2017). *Remoción de manganeso en la planta de tratamiento de agua potable de tocanipá – cundinamarca*. [Tesis para optar el Título de magister en Ingeniería Civil. Universidad. <https://escuelaing-dspace.metabiblioteca.com.co/bitstream/handle/001/744/Barrera%20Mart%c3%adnez%20%2c%20Diana%20Isolina%20-%202017.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Becerra, J. (2022). *Efecto de la ozonificación en la concentración de hierro y manganeso, de las aguas del río tingo maygas bambamarca, influenciada por la actividad minera*. [Tesis para optar el grado en Ciencias. Universidad Nacional de Cajamarca] Repositorio de la Universidad Nacional de Cajamarca. <https://repositorio.unc.edu.pe/bitstream/handle/20.500.14074/4879/Tesis%20Juan%20Carlos%20Becerra.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Cieza, E. y Zegarra, J. (2019). *Efecto de la aplicación del ozono en la concentración de metales en solución en el agua del Río Hualgayoc – 2018* [Tesis de licenciatura, Universidad Privada Antonio Guillermo Urrelo]. Repositorio institucional de la Universidad Privada Antonio Guillermo Urrelo. <http://repositorio.upagu.edu.pe/bitstream/handle/UPAGU/940/EFFECTO%20DE%20LA%20APLICACION%20DEL%20OZONO%20EN%20LA%20CONCENTRACION%20DE%20METALES%20EN%20SOLUCION%20EN%20EL%20AGUA%20DEL%20R%20H.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- De la Cruz, Y. (2019). *Efecto de la dosificación de lechada de cal en la remoción del*

- manganeso en el gua de mina UM Huarón 2018*. [Tesis para Optar el Título de Ingeniero Ambiental, Universidad Continental]. Repositorio de la Universidad Continental.  
<http://repositorio.unsa.edu.pe/bitstream/handle/UNSA/3020/GLpavae.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Díaz, R. y Oblitas, J. (2020). *Remoción de cianuro WAD en un proceso de oxidación de fluentes mineros usando ozono y control de pH* [Tesis de licenciatura, Universidad Nacional de Cajamarca]. Repositorio institucional de la Universidad Nacional de Cajamarca.  
<https://revistas.unc.edu.pe/index.php/Caxamarca/article/view/82>
- Fernández, M., Calzado, O., Cascaret, D. y Pérez, R. (2018). Factores de mayor influencia en la adsorción de metales pesados por biomasa seca de *Kluyveromyces Marxianus* CCEBI 2011. *Tecnología Química*, 38(2), 1-11.  
[http://scielo.sld.cu/scielo.php?pid=S2224-61852018000200011&script=sci\\_arttext](http://scielo.sld.cu/scielo.php?pid=S2224-61852018000200011&script=sci_arttext)
- Gonzales, P. (2021). *Mitigación del cianuro presente en los efluentes de los relaves mineros mediante procesos de oxidación por ozono en el sector de pequeña minera – Arequipa* [Tesis de licenciatura, Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa]. Registro nacional de trabajos de investigación [RENATI].  
<https://renati.sunedu.gob.pe/handle/sunedu/2794641>
- Jiménez, C. (2017). *Eficiencia en la remoción del tratamiento de aguas ácidas de mina, mediante neutralización activo con lechada de cal de la Unidad Minera Arasi – Puno* [Tesis de licenciatura, Universidad Peruana Unión]. Repositorio de tesis de la Universidad Peruana Unión. <https://repositorio.upeu.edu.pe/handle/20.500.12840/856>
- Jongdee, S., Kumsaen, T. y Wantala, K. (2017). *Manganese Removal from Aqueous Solution by Ozonation Process Designed by Box-Behken Design (BBD)*. *Journal homepage*, 39, 1, 1-10. <http://www.tci-thaijo.org/index.php/aer>
- Kuyucak, N. (1990). Feasibility of biosorbent applications en Ed. B. Volesky, *Biosorption of Heavy Metals*. CRC Press.
- Ledesma, W. (2018). *Propuesta de tratamiento del depósito de relaves de quilacocha-pasco para su remediación ambiental, basada en experiencias exitosas en empresas mineras*. [Tesis para optar el grado de maestro. Universidad Nacional Daniel Alcides Carrion]. Repositorio de la Universidad Daniel Alcides Carrión.  
<http://repositorio.undac.edu.pe/bitstream/undac/878/1/TESIS%20MAESTRIA%20JLV%20-%202019.pdf>
- Loarte, A. y Sanabria, V. (2015). *Efecto del pH y tipo de adsorbente en la remoción de manganeso de aguas superficiales contaminadas por relaves mineros* [Tesis de licenciatura, Universidad Nacional del Centro del Perú]. Repositorio institucional de la Universidad Nacional del Centro del Perú.  
<https://repositorio.uncp.edu.pe/handle/20.500.12894/1013>
- MINISTERIO DEL AMBIENTE (2010). *Límites Máximos Permisibles para Descarga de Efluentes Domésticos a cuerpo receptor*. D.S. 003-2010- MINAM.

- Paz, E. (2017). *Impacto geoambiental generado por la minería en el área circunscrita al río san juan- provincia de pascual de San Agustín Arequipa departamento de pasco*. [Tesis para optar el Título de Ingeniero Geólogo. Universidad N]. Repositorio de la Universidad Nacional de San Agustín Arequipa. <http://repositorio.unsa.edu.pe/bitstream/handle/UNSA/3020/GLpavae.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Rekhate, C. y Srivastava, J. (2021). *Effectiveness of  $O_3/Fe^{2+}/H_2O_2$  process for detoxification of heavy metals in municipal wastewater by using RSM*. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 1,10. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108442>
- Rodriguez, M. y Barrera, C. (2020). *Procesos de Oxidación Avanzada en el Tratamiento de Agua*. [Tesis par optar el Título de Ingeniero Ambiental. Universidad Autónoma del Estado de México]. Repositorio de la Universidad Autónoma del Estado de México. [http://ri.uaemex.mx/bitstream/handle/20.500.11799/109361/Procesos\\_Oxidacion.pdf?sequence=1&isAllowed=y&fbclid=IwAR04YAgDt78RLc3Nh6ps5\\_NnP3O2tfzJK4cI\\_xqCHvtHNa-KeEV4bwInPS-A#page=45](http://ri.uaemex.mx/bitstream/handle/20.500.11799/109361/Procesos_Oxidacion.pdf?sequence=1&isAllowed=y&fbclid=IwAR04YAgDt78RLc3Nh6ps5_NnP3O2tfzJK4cI_xqCHvtHNa-KeEV4bwInPS-A#page=45)
- Sheoran, V., Sheoran, A.S. y Poonia, P. (2010). Soil Reclamation of Abandoned Mine Land by Revegetation: A Review. *International Journal of Soil, Sediment and Water*, 3(2), 1-21. <https://scholarworks.umass.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1107&context=intljssw>
- Tewalt, S., Sato, M. Dulong, F., Neuzil, S. Kolker, A. y Dennen, K. (2005). *Use of ozone to remediate manganese from coal mine drainage Waters*. *Proceedings America Society of Mining and Reclamation*, 1166-1177. <https://doi.org/10.21000/JASMR0501166>
- Trujillo, J. y Palomino, E. (2022). *Optimización de la remoción de hierro del drenaje ácido de mina del pasivo ambiental minero de mesapata, recuay- áncash, 2020-2021*. [Tesis para optar el Título de Ingeniero Ambiental. Universidad Nacional Santiago Atunéz de Mmayolo]. Repositorio de la Universidad Atunéz de Mayolo. [file:///C:/Users/Acer/Dropbox/Mi%20PC%20\(DESKTOP-SVU02SB\)/Downloads/T033\\_71583918\\_T.pdf](file:///C:/Users/Acer/Dropbox/Mi%20PC%20(DESKTOP-SVU02SB)/Downloads/T033_71583918_T.pdf)
- Valderrama, C, Herrera, J.P., Villegas, P. y Silva, J. (2023). Análisis de biochar y metales: una revisión sistemática y análisis bibliométrico. *Ingeniería y Competitividad*, 25(3), 1-23. <https://doi.org/10.25100/iyv.v25i3.12505>
- Seo, S. Ahn, K., Lee, J. Kim, G. Chu, K. y Ra. Y. (2010). *Removal of Dissolved Heavy Metals in Abandoned Mine Drainage by Ozone Oxidation System*. *Journal of Korean Society on Water Quality*, 26(5), 725-731. <https://koreascience.kr/article/JAKO201007758273905.pdf>

## IX. ANEXOS

1. Límites Máximos Permisible para Manganeso (Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua, Libro VI, Anexo 1-Ecuador)

REVISIÓN DEL ANEXO 1 DEL LIBRO VI DEL TEXTO UNIFICADO DE LEGISLACION SECUNDARIA DEL MINISTERIO DEL AMBIENTE: NORMA DE CALIDAD AMBIENTAL Y DE DESCARGA DE EFLUENTES AL RECURSO AGUA

TABLA 10. Límites de descarga a un cuerpo de agua dulce

Parámetros	Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible
Aceites y Grasas.	Sust. solubles en hexano	mg/l	30,0
Alkil mercurio		mg/l	No detectable
Aluminio	Al	mg/l	5,0
Arsénico total	As	mg/l	0,1
Bario	Ba	mg/l	2,0
Boro Total	B	mg/l	2,0
Cadmio	Cd	mg/l	0,02
Cianuro total	CN <sup>-</sup>	mg/l	0,1
Cinc	Zn	mg/l	5,0
Cloro Activo	Cl	mg/l	0,5
Cloroformo	Ex. carbón cloroformo ECC	mg/l	0,1
Cloruros	Cl	mg/l	1 000
Cobre	Cu	mg/l	1,0
Cobalto	Co	mg/l	0,5
Coliformes Fecales	NMP	NMP/100 ml	Remoción > al 99,9 %
Color real	Color real	unidades de color	* Inapreciable en dilución: 1/20
Compuestos fenólicos	Fenol	mg/l	0,2
Cromo hexavalente	Cr <sup>+6</sup>	mg/l	0,5
Demanda Bioquímica de Oxígeno (5 días)	DBO <sub>5</sub>	mg/l	50,0
Demanda Química de Oxígeno	DQO	mg/l	100,0
Estaño	Sn	mg/l	5,0
Fluoruros	F	mg/l	5,0
Fósforo Total	P	mg/l	10,0
Hierro total	Fe	mg/l	10,0
Hidrocarburos Totales de Petróleo	TPH	mg/l	20,0
Manganeso total	Mn	mg/l	2,0
Materia flotante	Visibles		Ausencia
Mercurio total	Hg	mg/l	0,005
Níquel	Ni	mg/l	2,0
Nitrógeno amoniacal	N	mg/l	30,0
Nitrógeno Total Kjeldahl	N	mg/l	50,0
Compuestos Organoclorados	Organoclorados totales	mg/l	0,05

## 2. Matriz de Consistencia

Problema	Objetivos	Hipótesis	Variables	Definición Conceptual	Definición Operacional	Dimensiones	Indicadores	Escala
<p><b>Problema general</b> ¿Cómo será la remoción de Manganeso por procesos de Ozonización en los Drenajes Ácidos de Mina de la Relavera Quiulacocha, 2022?</p> <p><b>Problemas Específicos</b> -¿Cómo estarán los niveles de los parámetros fisicoquímicos de los Drenajes Ácidos de Mina presente en la relavera Quiulacocha? -¿Cuáles serán las concentraciones finales de Manganeso removido después del tratamiento por procesos de ozonización en los Drenajes Ácidos de Mina presente en la relavera Quiulacocha? -¿Cómo será la eficiencia por procesos de ozonización en la remoción de Manganeso en los Drenajes Ácidos de Mina presente en la relavera Quiulacocha?</p>	<p><b>Objetivo general</b> Remover las concentraciones de Manganeso por procesos de ozonización en los Drenajes Ácidos de Mina presente en la relavera Quiulacocha, 2022.</p> <p><b>Objetivos Específicos</b> -Caracterizar los niveles de los parámetros fisicoquímicos de los Drenajes Ácidos de Mina presente en la relavera Quiulacocha. -Determinar las concentraciones finales de Manganeso removido después del tratamiento por procesos de ozonización en los Drenajes Ácidos de Mina presente en la relavera Quiulacocha. -Determinar la eficiencia por procesos de ozonización en la remoción de Manganeso en los Drenajes Ácidos de Mina presente en la relavera Quiulacocha.</p>	<p><b>Hipótesis general</b> El tratamiento por procesos de ozonización permitirá remover el Manganeso presente en los Drenajes Ácidos de Mina en la Relavera Quiulacocha, 2022.</p> <p><b>Hipótesis Específicos</b> -Los niveles de los parámetros fisicoquímicos se encuentran fuera de los Límites Máximos Permisibles en los Drenajes Ácidos de Mina en la Relavera Quiulacocha. -Mediante procesos de ozonización se logra reducir las concentraciones de Manganeso presente en los Drenajes Ácidos de Mina de la Relavera Quiulacocha. -Los procesos de ozonización muestran resultados eficientes en la remoción de Manganeso presente en los Drenajes Ácidos de Mina de la Relavera Quiulacocha.</p>	<p><b>Variable Independiente</b></p>	<p>El O<sub>3</sub> es muy eficaz y rápido de eliminar, algunas pruebas realizadas con ozono eliminaron el 87% del manganeso disuelto en solo 5 minutos. El mecanismo de acción del ozono inyectado en el agua puede ejercer su poder oxidante mediante los mecanismos de acción (Becerra, 2022).</p>	<p>La técnica por procesos de ozonización permitirá generar un oxidante altamente efectivo con la formación de Ozono, quien reaccionará con el Manganeso presente en el Drenaje Acido de Mina para dar una formación de Dióxido de Manganeso mucho más estable. El proceso incluye la homogenización de la muestra, tiempo de agitación, variación de pH y dosificación del oxidante.</p>	<p>VARIABLES DEL OPERACIÓN</p>	Volumen	L
			Tiempo				Minutos	
			Revoluciones				RPM	
			<p>REACTIVO OXIDANTE</p>			Concentración	g	
						Dosis	g/l	
						Flujo	L/min	
			<p>PARAMETROS FISICOS</p>			Temperatura	°C	
						Conductividad Eléctrica	uS/cm	
						Potencial de Hidrógeno	Unidad de pH	
			<p>PARÁMETROS QUIMICOS</p>			Mn	mg/l	
Eficiencia	%							
			<p>Proceso de Ozonización</p>					
			<p><b>Variable Dependiente:</b></p>	<p>La eficiencia de remoción de Manganeso en la reacción de oxidación por proceso de ozonización en concentración inicial de manganeso de 5 mg L<sup>-1</sup>, pH 4.0 y concentración de ozono de 21.945 mg L<sup>-1</sup> fue superior al 100%, lo cual indica que los iones de manganeso se pueden eliminar eficazmente del agua mediante ozonización (Jongdee et al., 2017).</p>	<p>La remoción del manganeso será evaluada mediante la formación de MnO<sub>2</sub> un mineral bastante estable conocido como pirolusita, que bajo esas condiciones forma precipitados de naturaleza insoluble que va a depender de algunas variables como el pH principalmente y cuya eficiencia de remoción puede ser cuantificada en porcentaje de Eficiencia.</p>			
			<p>Remoción de Manganeso en DAM</p>					

### 3. Panel fotográfico



Caracterización de Parámetros Físicoquímicos



Graduación de flujo del oxidante



Toma de muestras terminado el tratamiento



Determinación de Mn por Absorción Atómica