

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CAJAMARCA

ESCUELA DE POSTGRADO



PROGRAMA DE MAESTRÍA

SECCIÓN: GESTIÓN AMBIENTAL Y RECURSOS NATURALES

MENCIÓN: GESTIÓN AMBIENTAL

TESIS

Influencia del Tiempo de Retención y Composición del Sustrato en la Remoción de Hierro y Cobre del Drenaje Ácido de Mina en Humedales Artificiales

Para optar el Grado Académico de

MAESTRO EN CIENCIAS

Presentado por:

Gladys Sandi Licapa Redolfo

Asesor: Dr. Segundo Berardo Escalante Zumaeta

Cajamarca - Perú

2015

COPYRIGHT © 2015 by
Gladys Sandi Licapa Redolfo
Todos los derechos reservados

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CAJAMARCA

ESCUELA DE POSTGRADO



PROGRAMA DE MAESTRÍA

SECCIÓN: GESTIÓN AMBIENTAL Y RECURSOS NATURALES

MENCIÓN: GESTIÓN AMBIENTAL

TESIS

Influencia del Tiempo de Retención y Composición del Sustrato en la Remoción de Hierro y Cobre del Drenaje Ácido de Mina en Humedales Artificiales

Tesista: Gladys Sandi Licapa Redolfo

Comité Científico

Dr. Berardo Escalante Zumaeta
Asesor

Dr. Nilton Deza Arroyo
Miembro de Comité Científico

Dr. Juan Seminario Cunya
Miembro de Comité Científico

M.Cs. Atilio Cadenillas Martínez
Miembro de Comité Científico

Cajamarca – Perú

2015

A:

Dios, por fortalecer mi espíritu y mantener a mi familia unida.

Mi esposo Christiam y a mis hijos Gabriel y Sofía, con profundo amor.

Mis padres y hermanos quienes con su ejemplo y amor incondicional a pesar de estar lejos me
incentivaban para poder terminar mi tesis.

AGRADECIMIENTO

En primer lugar quiero expresar mi infinito agradecimiento al Dr. Berardo Escalante Zumaeta por todo el apoyo que me dio a lo largo de la realización de la tesis brindándome su tiempo, conocimiento, consejos y observaciones.

Al Mg. Gary Farfán Chilicaus director de la carrera de Ingeniería Ambiental de la Universidad Privada del Norte, le expreso mi gratitud por haber aceptado co-dirigir este trabajo, por sus valiosos consejos y sus oportunas y tan fructíferas correcciones.

Al Dr. Víctor Vásquez Arce decano de la Facultad de Ciencias Agrarias quien me dio las facilidades para poder utilizar las instalaciones del fundo la Victoria de la Universidad Nacional de Cajamarca, para la realización de los sistemas de tratamiento y al Sr. Mario Román Vargas administrador del Fundo la Victoria quien me proporcionó en todo momento y de manera desinteresada las herramientas y materiales para la construcción y adaptación de los humedales en los sistemas de tratamiento para el desarrollo de la tesis.

Al Tec. Oscar Vásquez Mendoza coordinador del Laboratorio de Minería y Medio Ambiente de la Universidad Privada del Norte quien me dio las facilidades para realizar las pruebas experimentales.

A los docentes del programa de Maestría, Mención Gestión Ambiental de la Escuela de Post Grado de la Universidad Nacional de Cajamarca, por su dedicación en impartir sus conocimientos y experiencias profesionales.

A mis amigos y compañeros de promoción por compartir jornadas difíciles y gratas.

“Investigar es ver lo que todo el mundo ha visto, y pensar lo que nadie más ha pensado”

Albert Szent-Györgi

ÍNDICE

| | Página |
|--|----------|
| DEDICATORIA..... | ii |
| AGRADECIMIENTO..... | iii |
| EPÍGRAFE..... | iv |
| ÍNDICE..... | v |
| LISTA DE TABLAS..... | viii |
| LISTA DE FIGURAS..... | ix |
| LISTA DE ANEXOS..... | x |
| LISTA DE FOTOGRAFÍA | xi |
| LISTA DE ABREVIATURAS Y SIGLAS..... | xii |
| RESUMEN..... | xiv |
| ABSTRACT..... | xv |
| | |
| CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN | |
| 1.1. Planteamiento del problema..... | 1 |
| 1.1.1. Descripción del problema..... | 1 |
| 1.1.2. Formulación del problema..... | 3 |
| 1.2. Justificación e importancia de la investigación..... | 3 |
| 1.3. Delimitación de la investigación..... | 5 |
| 1.4. Limitaciones de la investigación..... | 5 |
| 1.5. Objetivos..... | 6 |
| 1.6. Hipótesis..... | 6 |
| | |
| CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO | |
| 2.1. Antecedentes teóricos de la investigación..... | 7 |
| 2.2. Bases Teóricas..... | 8 |
| 2.2.1. Problemas ambientales causados por la contaminación minera en el Perú..... | 8 |
| 2.2.2. Humedales naturales..... | 10 |
| 2.2.3. Humedales artificiales..... | 11 |
| 2.2.4. Funciones de los humedales artificiales | 12 |

| | |
|---|-----------|
| 2.2.5. Drenaje ácido de mina..... | 14 |
| 2.2.6. Proceso de reducción bacteriana del sulfato..... | 17 |
| 2.2.7. Depuración de drenaje ácido de mina..... | 18 |
| 2.2.8. Dimensionamiento de humedal artificial tipo batch..... | 28 |
| 2.2.9. Mecanismos y rendimiento en la eliminación de contaminantes..... | 29 |
| 2.3. Definición de términos básicos..... | 30 |

CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO

| | |
|---|-----------|
| 3.1. Ubicación del experimento..... | 34 |
| 3.2. Diseño de la investigación..... | 34 |
| 3.2.1. Tipo y diseño de investigación..... | 34 |
| 3.2.2. Factores, niveles y tratamientos en estudio..... | 35 |
| 3.2.3. Diseño experimental..... | 36 |
| 3.2.4. Procedimiento experimental..... | 36 |
| 3.3. Métodos de investigación..... | 40 |
| 3.4. Población, muestra, unidad de análisis y unidad de observación..... | 40 |
| 3.4.1. Material de estudio..... | 40 |
| 3.4.2. Puntos de muestreo..... | 41 |
| 3.5. Técnicas e instrumentos de recolección de datos..... | 42 |
| 3.5.1. Fase de campo..... | 42 |
| 3.5.2. Fase de laboratorio..... | 43 |
| 3.5.3. Fase de gabinete..... | 45 |
| 3.6. Técnicas para el procesamiento y análisis de datos..... | 46 |
| 3.7. Equipos, materiales, insumos y reactivos..... | 47 |

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

| | |
|--|-----------|
| 4.1. Presentación de Resultados..... | 51 |
| 4.1.1. Influencia del tiempo de retención y la composición del sustrato en la remoción de hierro del DAM..... | 51 |
| 4.1.2. Influencia del tiempo de retención y la composición del sustrato en la remoción de cobre del DAM..... | 52 |
| 4.2. Análisis, interpretación y discusión de resultados..... | 53 |

| | |
|---|-----------|
| 4.2.1. Tiempo de retención y composición del sustrato para la remoción de hierro..... | 53 |
| 4.2.2. Tiempo de retención y composición del sustrato para la remoción de cobre..... | 56 58 |
| 4.3. Contratación de hipótesis..... | |
| 4.3.1. Resultados obtenidos del tratamiento pasivo del drenaje ácido de mina..... | 58 59 |
| 4.3.2. Procesamiento estadístico..... | |
| CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES | |
| 5.1. Conclusiones..... | 67 |
| 5.2. Recomendaciones..... | 68 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 69 |
| APÉNDICE..... | 73 |
| ANEXOS..... | 89 |

LISTA DE TABLAS

| | Página |
|--|--------|
| Tabla 2.1. Bacterias de las menas sulfuradas y sus condiciones de crecimiento..... | 16 |
| Tabla 2.2. Concentración de contaminantes típicos en aguas ácidas de mina..... | 17 |
| Tabla 2.3. Criterios de dimensionamiento de balsas orgánicas..... | 29 |
| Tabla 2.4. Principales mecanismos de remoción y transformación de los contaminantes en humedales..... | 30 |
| Tabla 3.1. Tratamientos en estudio | 35 |
| Tabla 4.1. Concentración de hierro en el drenaje ácido de mina sin tratamiento..... | 58 |
| Tabla 4.2. Concentración de cobre en el drenaje ácido de mina sin tratamiento..... | 59 |
| Tabla 4.3. Variación de las concentraciones promedio de hierro en función al tiempo de retención y tipo de sustrato en el DAM en el humedal artificial..... | 59 |
| Tabla 4.4. Variación de las concentraciones promedio de cobre en función al tiempo de retención y tipo de sustrato en el DAM en el humedal artificial..... | 59 |
| Tabla 4.5. Remoción de hierro del DAM en función al tiempo de retención y el tipo de sustrato en el humedal artificial..... | 62 |
| Tabla 4.6. Resumen del análisis de varianza para la remoción de hierro..... | 62 |
| Tabla 4.7. Remoción de cobre del DAM en función al tiempo de retención y el tipo de sustrato en el humedal artificial..... | 64 |
| Tabla 4.8. Resumen del análisis de varianza para la remoción de cobre..... | 64 |

LISTA DE FIGURAS

| | Página |
|--|--------|
| Figura 2.1. Plantas acuáticas posibles reductoras de contaminantes (adaptado de Tchobanoglous, 1994)..... | 11 |
| Figura 2.2. Sección típica de un humedal aerobio (Villaseñor, 2002)..... | 19 |
| Figura 2.3. Sección Típica de un Humedal Artificial Anaerobio (Villaseñor, 2002) | 20 |
| Figura 2.4. Sección de un canal abierto de piedra caliza (Villaseñor, 2002)..... | 20 |
| Figura 2.5. Vista esquemática de un desvío (Villaseñor, 2002)..... | 21 |
| Figura 2.6. Sección anóxica de piedra caliza (Villaseñor, 2002)..... | 21 |
| Figura 2.7. Sección típica de un humedal de flujo vertical (Villaseñor, 2002)..... | 22 |
| Figura 2.8. Vista en planta de una cama de pirolusita patentado (Villaseñor, 2002). | 23 |
| Figura 3.1. Diagrama de flujo del procedimiento experimental general..... | 36 |
| Figura 3.2. Diseño técnico del humedal construido anaerobio tipo batch, en vista frontal y planta..... | 37 |
| Figura 3.3. Puntos de muestreo..... | 41 |
| Figura 4.1. Concentraciones promedio de hierro (mg/L) en el drenaje ácido de mina a diferentes tiempos de retención y los distintos tipos de sustrato..... | 51 |
| Figura 4.2. Remoción de hierro (%) del drenaje ácido de mina a diferentes tiempos de retención y diferentes tipos de sustrato..... | 52 |
| Figura 4.3. Concentraciones promedio de cobre (mg/L) del drenaje ácido de mina a diferentes tiempos de retención y distintos tipos de sustrato..... | 52 |
| Figura 4.4. Remoción de cobre (%) del drenaje ácido de mina a diferentes tiempos de retención y diferentes tipos de sustrato..... | 53 |

LISTA DE ANEXOS

| | Página |
|--|--------|
| Anexo 1: Formato para Rotulación de Muestras..... | 90 |
| Anexo 2: Formato para registro de pH para las diferentes composiciones de sustrato..... | 90 |
| Anexo 3: Resultados de pH para los diferentes tiempos de retención y composiciones de sustrato..... | 91 |
| Anexo 4: Resultados de las concentraciones de hierro en los diferentes sistemas de tratamiento..... | 91 |
| Anexo 5: Resultados de las concentraciones de cobre en los diferentes sistemas de tratamiento..... | 92 |
| Anexo 6: Localización del humedal artificial construido..... | 92 |
| Anexo 7: Ubicación de la extracción de drenaje ácido de mina..... | 93 |
| Anexo 8: Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para Agua (D.S. N° 002-2008 – MINAM)..... | 94 |
| Anexo 9: Límites Máximos Permisibles para la descarga de efluentes líquidos de Actividades Minero – Metalúrgicas (D.S. N° 010-2010-MINAM)..... | 95 |
| Anexo 10: Datos en la hoja de trabajo para hierro con el software spectrAA..... | 95 |
| Anexo 11: Datos en la hoja de trabajo para cobre con el software spectrAA..... | 96 |
| Anexo 12: Resultados de análisis estadístico para hierro con dos factores con el software Minitab 17..... | 96 |
| Anexo 13: Gráfica de interacción para remoción de zinc con dos factores con el software Minitab 17..... | 97 |
| Anexo 14: Resultados de análisis estadístico para cobre con dos factores con el software Minitab 17..... | 97 |
| Anexo 15: Gráfica de interacción para remoción de cobre con dos factores con el software Minitab 17..... | 98 |
| Anexo 16: Rangos significativos para la prueba del rango múltiple de Duncan..... | 99 |
| Anexo 17: Galería de fotografías..... | 100 |

GALERÍA DE FOTOGRAFÍAS

| | Página |
|---|--------|
| Foto 1: Reconocimiento del área donde se diseñará los sistemas de tratamiento... | 100 |
| Foto 2: Excavación concluida para los sistemas de tratamiento..... | 100 |
| Foto 3: Colocando las geomembranas a las excavaciones..... | 101 |
| Foto 4: Colocando grava, cal y la materia orgánica a los sistemas de tratamiento. | 101 |
| Foto 5: Las plantaciones de totoras terminadas con ambos tipos de sustratos..... | 101 |
| Foto 6: Los dos sistemas de tratamiento concluidos..... | 102 |
| Foto 7: Reconocimiento para toma de muestras de drenaje ácido de mina en Hualgayoc..... | 102 |
| Foto 8: Toma de muestras en los sistemas de tratamiento..... | 103 |
| Foto 9: Izquierda: potenciómetro portátil; derecha: Espectrofotómetro Agilent Technologies 240-F..... | 103 |
| Foto 10: Muestras conservadas para el análisis de hierro y cobre..... | 103 |
| Foto 11: Izquierda: calibrando el pHmetro; Derecha: registrando el pH..... | 104 |
| Foto 12: Realizando el análisis de hierro y cobre en el drenaje ácido de mina..... | 104 |
| Foto 13: Colocando las lámparas hierro y cobre en el equipo de Absorción Atómica..... | 104 |
| Foto 14: Realizando lectura en absorción atómica..... | 105 |

LISTA DE ABREVIATURAS Y SIGLAS

| | |
|-----------------------|--|
| ALD: (en inglés) | Drenajes Anóxicos en Caliza |
| Al: | Aluminio |
| ANOVA: (en inglés) | Análisis de Varianza |
| CaCO ₃ : | Carbonato de Calcio |
| CH ₂ O: | Representación de la materia orgánica del sustrato |
| CaO: | Óxido de Calcio |
| Ca(OH) ₂ : | Hidróxido de Calcio |
| CIC: | Capacidad de Intercambio catiónico |
| Cu: | Cobre |
| Cd: | Cadmio |
| DAM: | Drenaje Ácido de Mina |
| DBO: | Demanda Bioquímica de Oxígeno |
| D.S.: | Decreto Supremo |
| EAA: | Equipo de Absorción Atómica |
| Ed.: | Editorial |
| Edic.: | Edición |
| Et al: | (abreviatura latina) y otros o y los demás |
| EPA: (en inglés) | Agencia de Protección Ambiental |
| E.V.: | Estiércol de vaca predescompuesto |
| FWS: (en inglés) | Flujo Libre de Agua |
| Fe: | Hierro |
| Fe(OH) ₃ : | Hidróxido férrico |
| FeS ₂ : | Sulfuro ferroso |
| GPS: (en inglés) | Sistema de Posicionamiento Global |
| H ₂ O: | Agua |
| ISO: (en inglés) | Organización Internacional de Estandarización |
| MINAM: | Ministerio del Ambiente |
| MINEM: | Ministerio de Energía y Minas |
| Mn: | Manganeso |
| M.A.: | Musgo y aserrín (1:1) |

| | |
|-----------------------------------|---|
| Na ₂ CO ₃ : | Carbonato de sodio |
| NaOH: | Hidróxido de sodio |
| N°: | Número |
| NH ₄ ⁺ : | Amonio |
| NTP: | Norma Técnica Peruana |
| O ₂ : | Oxígeno |
| PAM: | Pasivos Ambientales Mineros |
| PC: (en inglés) | Computadora personal |
| pH: | Potencial de Hidrógeno |
| Pb: | Plomo |
| PRB: (en inglés) | Barreras Reactivas Permeables |
| TR: | Tiempo de Retención |
| S: | Sustrato |
| S ₁ : | 20% estiércol de vaca predescompuesto + 80% musgo y aserrín (1:1) |
| S ₂ : | 80% estiércol de vaca predescompuesto + 20% musgo y aserrín(1:1) |
| SAPS: (en inglés) | Sistemas Sucesivos de Producción de Alcalinidad |
| SFS: (en inglés) | Sistema de Flujo Subsuperficial |
| SO ₄ ²⁻ : | Anión sulfato |
| SS: | Sólidos Suspendidos |
| U.S.: (en inglés) | Estados Unidos |
| ppm: | Partes por millón |
| VFR: | Reactores de Flujo Vertical |
| Vol.: | Volumen |
| Zn: | Zinc |

RESUMEN

LICAPA REDOLFO, Gladys Sandi. Influencia del tiempo de retención y composición del sustrato en la remoción de hierro y cobre del drenaje ácido de mina en humedales artificiales. Tesis de Maestro en ciencias. Escuela de Postgrado, Universidad Nacional de Cajamarca. 122 páginas. El objetivo de la presente investigación fue determinar la influencia del tiempo de retención y la composición del sustrato en la remoción de hierro y cobre del drenaje ácido de mina en humedales artificiales. El estudio se desarrolló en tres fases: campo, laboratorio y gabinete. En la fase de campo se construyó a escala de planta piloto y en proceso batch dos sistemas de humedales artificiales con las siguientes características: 1.08m de largo, 0.72 m de ancho y 1.00 m de profundidad. Se utilizó grava de 1 a 1.5 pulgadas de diámetro como material de soporte de las raíces de la totora (*Scirpus californicus*). El drenaje ácido de mina fue sometido al tratamiento durante 48 horas, tomando muestras cada 12 horas, para la determinación de la concentración de hierro y cobre por el método de absorción atómica. Después del tratamiento de drenaje ácido de mina en humedales artificiales con la composición del sustrato de 80% de estiércol de vaca y 20% de musgo y aserrín (1:1), se removió un 97.66% de hierro y 90.12% de cobre para un tiempo de retención de 48 horas.

Palabras claves: Drenaje ácido de mina, tiempo de retención, composición del sustrato, humedal artificial, concentración de hierro, concentración de cobre.

ABSTRACT

LICAPA REDOLFO, Gladys Sandi. Influence of retention time and substrate composition in the removal of iron and copper from acid mine drainage in artificial wetlands. Master of Science Thesis. Graduate School, National University of Cajamarca. 122 pages. The aim of this investigation was to determine the influence of retention time and substrate composition in the removal of iron and copper from acid mine drainage in artificial wetlands. The study was conducted in three phases: field, laboratory and cabinet. In the field phase was constructed a pilot plant scale batch process and two systems of artificial wetlands with the characteristic as follow: 1.08 m long, 0.72 m wide and 1.00 m depth. Gravel used 1 to 1.5 inches in diameter and support material from the roots of the reeds (*Scirpus californicus*). After treatment of the acid mine drainage in artificial wetlands with substrate composition 80% of cow dung and 20% moss and sawdust (1:1), is removed a 97.66% iron and 90.12% copper in retention time 48 hours.

Keywords: Acid mine drainage, retention time, substrate composition, artificial wetland, concentration of iron, copper concentration.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1. Planteamiento del Problema

1.1.1. Descripción del Problema

Los drenajes ácidos de mina, considerados en un rango de pH de 2 a 4, contienen una gran cantidad de sólidos en suspensión y un alto contenido en sulfatos y metales disueltos (Fe, Al, Mn, Zn, Cu, Pb, etc.); por tanto, son nocivos para la actividad biológica, contaminan los cauces, y pueden llegar a dañar la estructura y la cimentación de construcciones (López et al. 2002).

La generación del drenaje ácido de mina (DAM) es un problema común en los yacimientos polimetálicos peruanos que requiere de especial atención en áreas donde existe mineralización sulfurosa no protegida. El principal problema de la calidad del agua por la actividad minera es generalmente debido a los efectos del drenaje ácido de mina no controlado (Nina 2008).

En todo el país, el Ministerio de Energía y Minas (MINEM) ha registrado 6 847 pasivos ambientales mineros (PAM). Las regiones con mayor cantidad de PAM en su territorio son Ancash (1115), Cajamarca (1018), Huancavelica (830), Puno (522), Cusco (507), La Libertad (488) y Pasco (429). En el año 2000, un estudio del Banco Mundial estimó que las actividades mineras y metalúrgicas en conjunto descargan anualmente más de 13 billones de metros cúbicos de efluentes en los cuerpos de agua del país (Balta 2011), lo cual constituye un problema ambiental de enorme impacto ecológico que amerita encontrar alguna alternativa para prevenir, minimizar y mitigar sus efectos.

Los países industrializados, frente al tratamiento convencional de los drenajes ácidos de minas, utilizan la tecnología de humedales, pues además de eliminar el uso de productos químicos (CaO , Ca(OH)_2 , NaOH , CaCO_3 y Na_2CO_3), tienen bajo costo de construcción, operación y mantenimiento. Además, proporciona un hábitat de calidad para la flora y la fauna en armonía con el paisaje (Sotomayor 2009).

Existen dos tipos de sistemas de humedales artificiales, el sistema de flujo libre de agua (FWS) y el sistema de flujo subsuperficial (SFS). Ambos se basan en los mismos procesos físicos, químicos y biológicos que tienen lugar en los humedales naturales. En estos procesos se destacan los humedales aerobios, anaerobios o balsas orgánicas y los drenajes anóxicos en caliza (ALD, anoxic limestone drains), además de los sistemas sucesivos de producción de alcalinidad (SAPS, successive alkalinity producing systems) y las barreras reactivas permeables en aguas subterráneas (PRB, permeable reactive barriers) (Sotomayor 2009). Sin embargo, a pesar de las bondades técnicas antes descritas, en nuestro país no se dispone de información sobre su implementación y uso en el tratamiento de DAM, y menos existen evaluaciones sobre la remoción de los metales (Fe, Cu), en función al tiempo de retención y composición del sustrato. En la presente investigación se trata de evaluar estas variables, tomando en consideración cuatro periodos: t_1 , t_2 , t_3 y t_4 .

1.1.2. Formulación del problema

Pregunta general:

¿Cómo influye el tiempo de retención y la composición del sustrato en la remoción de hierro y cobre del drenaje ácido de mina en humedales artificiales?

Preguntas específicas:

¿Cuál es el tiempo de retención para la remoción de hierro y cobre del drenaje ácido de mina en humedales artificiales?

¿Cuál es la composición del sustrato para una adecuada remoción de hierro y cobre del drenaje ácido de mina en humedales artificiales?

1.2 Justificación e importancia de la investigación

Desde el punto de vista ambiental, el tratamiento de aguas ácidas por humedales anaerobios es una alternativa de solución para los efluentes contaminados por procesos mineros, y se conseguirá una reducción o eliminación de metales, obteniendo con ello residuos más estables. A su vez, se hace uso de humedales que proporcionan recursos naturales de gran importancia para la sociedad, ofreciendo ventajas ambientales sobre otros sistemas convencionales y produce mejor calidad de agua para su clase disminuyendo de este modo el impacto ambiental que produciría el vertimiento de estos drenajes ácidos de mina a cursos de ríos aledaños a las unidades mineras (Schrauf y Smith 2005).

Desde el punto de vista económico, es ventajoso debido a su bajo costo de inversión tanto en la fase de construcción, mantenimiento y consumo de energía frente a los tratamientos convencionales que requieren de una fuerte inversión para la instalación, operación de los equipos y mantenimiento (Sotomayor 2009).

El estudio de la aplicación de humedales para el tratamiento y depuración de aguas es un campo de especialización importante para las tecnologías ambientales, sobre todo si en ellos se utilizan especies vegetales de interés regional, como la totora

(*Scirpus californicus*) (Nina 2006); en este campo, el estudio busca contribuir al conocimiento y comprensión de las capacidades existentes en los recursos naturales alternativos frente a los procesos convencionales de captación de metales como el hierro y el cobre.

La información que genere la investigación de ciertos parámetros del DAM, servirá como base para posteriores investigaciones a nivel piloto e industrial a fin de implementar esta tecnología en empresas mineras donde el drenaje ácido de mina, es uno de sus principales problemas ambientales. Otro problema que enfrentan las empresas mineras es el elevado costo operativo para el tratamiento de su drenaje ácido de mina a través de medios convencionales, los cuales muchas veces son ineficientes en la remoción de metales y aniones en los niveles que exigen la Ley general de Aguas para su clase (Anexo 8).

La información obtenida del estudio podrá ser de utilidad para empresarios del rubro minero, investigadores y trabajadores ligados con este sector. La metodología usada podrá ser usada en investigaciones similares.

1.3 Delimitación de la investigación

La investigación se realizó en la provincia de Cajamarca con el drenaje ácido de mina procedente de Hualgayoc. Las muestras se recolectaron en el mes de junio del 2014; por lo tanto, no se da cuenta de la variación de los parámetros que pudieron ocurrir en el resto del año. El parámetro químico del DAM evaluado es la remoción de metales disueltos (Fe y Cu) en función al tiempo de retención y composición del sustrato en

humedales artificiales. La especie vegetal utilizado fue la totora (*Scirpus californicus*), también conocido como espadaña, junco o totora.

1.4 Limitaciones de la investigación

Hasta el inicio de la presente investigación el país y particularmente la región Cajamarca, no contaron con antecedentes experimentales sobre aspectos ligados a nuestros propósitos y específicamente con validez para las condiciones climáticas de Cajamarca; es decir, para una alternancia de épocas de lluvia y sequía con presencia de heladas. En consecuencia, las principales dificultades presentadas en el desarrollo de las pruebas experimentales estuvieron asociadas a las condiciones climatológicas que presenta nuestra región, y con el acceso a la toma de muestras en las zonas de limitación minera.

1.5 Objetivos

Objetivo general:

- ✓ Determinar la influencia del tiempo de retención y la composición del sustrato en la remoción de hierro y cobre del drenaje ácido de mina en humedales artificiales.

Objetivos específicos:

- ✓ Determinar el tiempo de retención para la remoción de hierro y cobre del drenaje ácido de mina en humedales artificiales.
- ✓ Evaluar la composición del sustrato para una adecuada remoción de hierro y cobre del drenaje ácido de mina en humedales artificiales.

1.6 Hipótesis

El tiempo de retención y la composición del sustrato influyen significativamente en la remoción de hierro y cobre del drenaje ácido de mina en humedales artificiales.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1. Antecedentes Teóricos de la Investigación

Los estudios de Ruiz, et al. (2010), muestran que las alternativas estudiadas para dar tratamiento a los efluentes de DAM son los sistemas de humedales artificiales. Estos están siendo utilizados en diferentes países para el tratamiento de aguas residuales conteniendo distintos metales. En efecto estos estudios prueban la eficiencia que presentan los sistemas de humedales artificiales en el tratamiento de aguas residuales contaminadas con metales como el cadmio y zinc. En el estudio se sometió a tratamiento el agua de reproceso de una empresa minera cooperante, logrando reducir la concentración inicial de Zn de 23.60 mg/L a 0.1225mg/L y del Cd de 0.309 mg/L a 0.0058 mg/L.

Estudios semejantes conducidos por Farfán (2012), lograron remover el 98.488% del hierro total; es decir, la concentración de este metal se redujo de 31.75 mg/L a 0.48mg/L. Además, se logró reducir la concentración de sólidos totales de 830.9 mg/L a 205.9 mg/L, utilizando un humedal tipo batch, construido para el tratamiento de drenaje ácido de una mina de carbón de Alto Chicama - Perú.

De la misma forma, Schrauf y Smith (2005), mencionan que el hierro y el manganeso se precipitan como hidróxidos de hierro y manganeso a través de una catálisis microbiana en la zona aerobia de los humedales donde con un pH de 5 o mayor, habrá una gran cantidad de bacterias que pueden oxidar hierro, usando el material orgánico como una fuente nutritiva.

Un estudio realizado por Nina (2008), demuestra que las bacterias sulfato reductoras (BSR) son responsables de la producción de sulfuro de hidrógeno (H_2S) en anaerobiosis a partir de sulfatos y un donador de electrones. El sulfuro producido se puede utilizar para precipitar metales catiónicos divalentes, permitiendo la biorremediación de efluentes contaminados. Además, Gamonal (2010), menciona que la unidad de Minas Buenaventura S.A., ha optado por un tratamiento pasivo para tratar DAM en su unidad de producción Orcopampa, Arequipa. Un sistema de empozamiento fue utilizado, donde las plantas acuáticas tal como el *Juncus imbricatus* "totora", y el alga del género *Cianophyta* y *Clorophyta* contribuyeron en la oxigenación del proceso. Los agentes contaminadores presentes en el DAM tales como Fe, Cu, Pb y Zn fueron reducidos considerablemente y el efluente final fue utilizado para propósitos agrícolas, lo cual viene funcionando con éxito, ya que se está obteniendo aguas clarificadas y con niveles mínimos de metales.

2.2. Bases Teóricas

2.2.1. Problemas Ambientales Causados por la Contaminación Minera en el Perú

La industria de explotación minera es una de las actividades económicas más importantes de Perú. Las minas existentes en el norte, en el centro y en el sur del país han creado un gran problema ambiental. Por ejemplo, las actividades de extracción en minas de cobre en Cuajone y Toquepala, localizadas en el sur del país, exponen grandes cantidades de contaminantes (sulfuro mineral Cu_3S_4), que producen el drenaje ácido de mina cuando se ponen en contacto con el agua y el oxígeno. Los residuos mineros de la extracción de cobre y de las operaciones de las refinерías contaminan el río Locumba,

lago Junín y el río de Mantaro, que indirectamente, reciben efluentes de la mina de Colquijirca (Gamonal 2001).

De aproximadamente 180 minas operativas en el Perú (grande, mediana y pequeña minería) unas 25 a 30 presentan un declarado problema de drenaje ácido de mina. Es probable que existan otras concesiones que actualmente generen ácido, pero no se posee información al respecto. Con frecuencia, éste es el caso de las áreas antiguas y abandonadas de las minas activas y también de las áreas mineras de larga explotación como Cerro de Pasco, Huancavelica y Ayacucho. Hay pocas minas operativas que tienen un potencial muy bajo de drenaje ácido de mina debido tanto a la geología favorable como al hecho de que están localizadas en áreas con un balance neto de agua negativo. Para el remanente de las minas operativas, el potencial de generación ácida en el futuro no ha sido determinado (Nina 2008).

Para corregir el impacto ambiental causado por los drenajes ácidos de las minas de nuestro país se han desarrollado programas ambientales en los cuales se invierten grandes cantidades de dinero, pero la mayoría de estos tratamientos son químicos (tratamiento del DAM por precipitación con cal), sin desmerecer el efecto positivo del mismo, sin embargo se puede tener significativos ahorros con la implantación de sistemas biológicos tanto de fito y biorremediación adaptadas a las situaciones específicas de cada drenaje ácido de mina (Nina 2008).

2.2.2. Humedales Naturales

Los humedales son medios semiterrestres con un elevado grado de humedad y una abundante vegetación, que reúnen ciertas características biológicas, físicas y químicas, que les confieren un elevado potencial autodepurador. Los humedales naturales pueden alcanzar gran complejidad, con un mosaico de lámina de agua,

vegetación sumergida, vegetación flotante, vegetación emergente y zonas con nivel freático más o menos cercano a la superficie. Los humedales ocupan el espacio que hay entre los medios húmedos y los medios, generalmente, secos y de que poseen características de ambos, por lo que no pueden ser clasificados categóricamente como acuáticos ni terrestres (Hammer y Bastian, citado por Llagas 2009).

Lo característico de un humedal es la presencia de agua durante períodos lo bastante prolongados como para alterar los suelos, sus microorganismos y las comunidades de flora y fauna hasta el punto de que el suelo no actúa como en los hábitat acuáticos o terrestres. Las profundidades típicas de estas extensiones de tierras son menores a 0,60 m donde crecen plantas emergentes como juncos, typha «totorá», duck weed «lenteja de agua» (Figura 2.1) que contribuyen a la reducción de contaminantes a través de procesos aerobios de degradación.

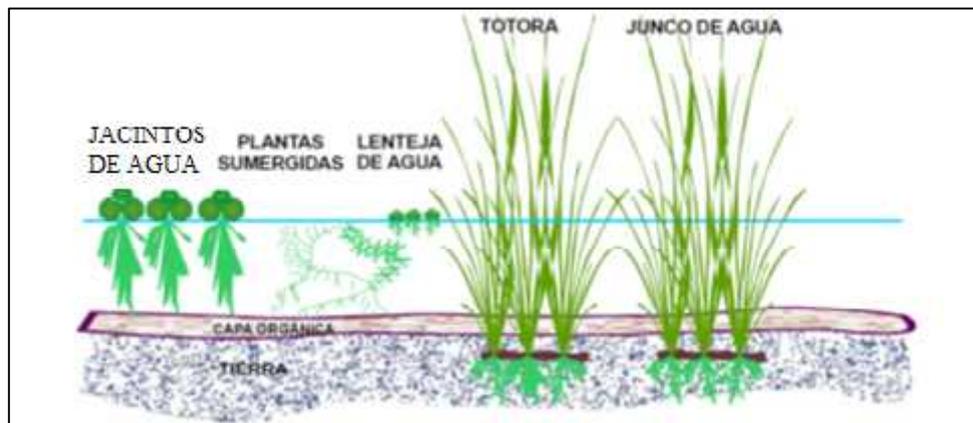


Figura 2.1. Plantas acuáticas posibles reductoras de contaminantes (adaptado de Tchobanoglous, 1994)

2.2.3. Humedales Artificiales

Los sistemas diseñados para imitar las características y procesos (químicos, físicos y biológicos) de un humedal natural son comúnmente conocidos como “humedales artificiales” o “humedales construidos”. Los humedales construidos son sistemas complejos e integrados en los que tienen lugar interacciones entre el agua,

planta, animales, microorganismos, energía solar, suelo y aire con el propósito de mejorar la calidad del agua residual y promover un mejoramiento ambiental (EPA 1998).

Estudios realizados por Delgadillo et al. (2010) Sobre los humedales artificiales al igual que los naturales, demuestran que pueden reducir una amplia gama de contaminantes del agua (nutrientes, metales, patógenos y otros productos químicos), Sólidos en suspensión y mejorar la DBO, lo cual se logra a través de una variedad de procesos que incluyen la sedimentación, filtración, metabolismo microbiano (aerobio y anaerobio), absorción de la planta y respiración. El funcionamiento del humedal artificial se fundamenta en tres principios básicos: (a) La actividad bioquímica de los microorganismos, (b) Aporte de oxígeno a través de las plantas durante el día y (c) El apoyo físico de un lecho inerte que sirve como soporte para el enraizamiento de las plantas, además de funcionar como filtrante.

Los humedales tienen tres funciones básicas que les confieren un potencial atractivo para el tratamiento de aguas residuales: (1) Fijan físicamente los contaminantes a la superficie del suelo y la materia orgánica, (2) Utilizan y transforman los elementos por medio de los microorganismos y (3) Logran niveles de tratamiento consistentes con un bajo consumo de energía y poco mantenimiento (EPA 1993).

2.2.4. Funciones de los Humedales Artificiales

Las actividades humanas han dado y siguen dando origen a varios tipos de humedales de interés para algunas especies vegetales y animales. Las graveras y otro

tipo de excavaciones abandonadas, restauradas y poco alteradas albergan distintos tipos de hábitats (Hamer y Bastian 1989).

A. Proceso de Remoción Físico

Los humedales son capaces de proporcionar una alta eficiencia física en la remoción de contaminantes asociado con material particulado. El agua superficial se mueve muy lentamente a través de los humedales, debido al flujo laminar característico y la resistencia proporcionada por las raíces y las plantas flotantes. La sedimentación de los sólidos suspendidos se promueve por la baja velocidad de flujo y por el hecho de que el flujo es con frecuencia laminar. Las esteras de plantas en humedales pueden servir como trampas de sedimentos, pero su rol primario es la remoción de sólidos suspendidos para limitar la resuspensión de material particulado. El desprendimiento de gas resulta a partir de gases como el oxígeno, a partir de la fotosíntesis del agua, metano y dióxido de carbono, producido por los microorganismos en el sedimento durante la descomposición de la materia orgánica (Benfield y Randall citado por Llagas y Guadalupe 2006).

B. Proceso de Remoción Biológico

La remoción biológica es quizá el camino más importante para la remoción de contaminantes en los humedales. Las plantas son los organismos más reconocidos para la remoción de contaminantes, también toman nutrientes esenciales para su metabolismo, tales como nitrato, amonio y fosfato, e incluso acumular, significativamente metales tóxicos como el plomo y el cadmio. La velocidad de remoción de contaminantes por las plantas varía extensamente, dependiendo de la velocidad de crecimiento de la planta y de la concentración del contaminante en sus tejidos. Las bacterias y otros microorganismos en el suelo también proveen, captan y

almacenan nutrientes a corto plazo, y algunos otros contaminantes (Benefield y Randall, citado por Llagas y Guadalupe 2006).

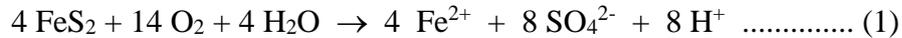
C. Proceso de Remoción Químico.

El proceso químico más importante de la remoción de suelos del humedal es la absorción, que da lugar a la retención a corto plazo o a la inmovilización a largo plazo de varias clases de contaminantes. La absorción está definida como la transferencia de los iones a partir de la fase de la solución (agua) a la fase sólida (suelo). La absorción incluye, además, los procesos de adsorción y precipitación. La adsorción se refiere a la unión de iones a las partículas del suelo o biomasa por el intercambio catiónico o absorción química. El intercambio catiónico implica la unión física de los cationes a la superficie de las partículas de la arcilla y la materia orgánica en el suelo. Muchos componentes de las aguas residuales y de escurrimiento existen como cationes, incluyendo el amonio (NH_4^+) y la mayoría de trazas de metales, tales como cobre (Cu^{+2}). La capacidad de los suelos para la retención de cationes, expresada como capacidad de intercambio catiónico (C IC), aumenta generalmente con el aumento de contenido de la arcilla y de la materia orgánica (Benefield y Randall, citado por Llagas y Guadalupe 2006).

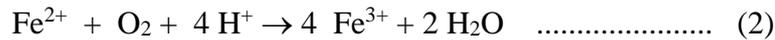
2.2.5. Drenaje Ácido de Mina (DAM)

El drenaje ácido de mina, es la emisión o formación de aguas de gran acidez, por lo general ricas en sulfatos, y con contenidos variables en metales pesados. Dicho drenaje se desarrolla a partir de la lixiviación de sulfuros metálicos y/o de la pirita presente en carbones. Para ello existen dos fuentes principales: 1) el mineral sulfurado “*in situ*” (causa no antropogénica), y 2) las escombreras (*mineral dumps*) (Villaseñor 2002).

Según Spiro y Stigliani (2005), este fenómeno se produce por la oxidación e hidrólisis de los sulfuros, y en especial de la pirita, mediante la serie de reacciones:



A su vez, los iones ferroso (Fe^{2+}) se oxidarán de la siguiente manera:



Los iones férricos se hidrolizan para formar hidróxido férrico:

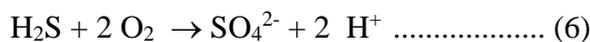


La suma de las reacciones (1), (2) y (3) conduce a la reacción:

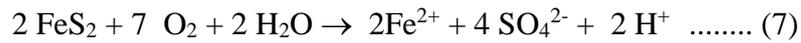


Este hidróxido es el precursor de una serie de minerales típicos del ambiente oxidativo de menas sulfuradas, y otorgan a las escombreras y arroyos un típico color amarillento-rojizo.

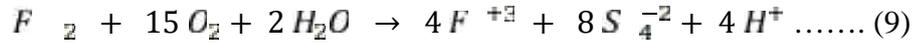
El mineral más común de este grupo llamado genéricamente “limonitas” es la goethita, $\text{FeO}(\text{OH})$. A pesar de que estas reacciones pueden dar a entender que suceden en condiciones puramente inorgánicas, el entorno biológico juega un papel decisivo. La bacteria *Thiobacillus ferrooxidans* es la mayor responsable de la contaminación relacionada con el drenaje ácido procedente de explotaciones mineras y mineralizaciones en general. Esta bacteria utiliza la energía de la oxidación del FeS_2 para realizar sus procesos metabólicos, de la misma manera que en los procesos de respiración otras bacterias aeróbicas, oxidan el carbono orgánico (CH_2O). La etapa de oxidación ocurre espontáneamente a temperatura ambiente:



De esta manera, la bacteria cataliza reacciones del tipo:



Combinado estas reacciones (7) y (8) se obtiene la reacción global:



En otras palabras, la oxidación de la pirita produce sulfato de hierro (III) soluble, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y ácido sulfúrico, H_2SO_4 (Colin 2011; Spiro y Stigliani 2004).

Tabla 2.1. Bacterias de las menas sulfuradas y sus condiciones de crecimiento.

| Microorganismo | PH | Temperatura °C | Aerobio | Nutrición |
|------------------------------------|---------|-------------------|---------|---------------|
| <i>Thiobacillus thioparus</i> | 4.5-10 | 10-37 | + | Autotrópico |
| <i>T. ferrooxidans</i> | 0.5-6.0 | 15-25 | + | “ |
| <i>T. thiooxidans</i> | 0.5-6.0 | 10-37 | + | “ |
| <i>T. neapolitanus</i> | 3.0-8.5 | 8-37 | + | “ |
| <i>T. denitrificans</i> | 4.0-9.5 | 10-37 | +/- | “ |
| <i>T. novellus</i> | 5.0-9.2 | 25-35 | + | “ |
| <i>T. intermedius</i> | 1.9-7.0 | 25-35 | + | “ |
| <i>T. perometabolis</i> | 2.8-6.8 | 25-35 | + | “ |
| <i>Sulfolobus acidocalderius</i> | 2.0-5.0 | 55-85 | + | “ |
| <i>Desulfovibrio desulfuricans</i> | 5.0-9.0 | 10-45 | - | Heterotrópico |

Fuente: Villaseñor 2002.

Las aguas ácidas de minas con pH bajo y altas concentraciones de hierro, azufre, aluminio y trazas de otros metales (tabla 2.2) constituyen un problema grande de contaminación de las aguas en varias regiones del mundo dedicadas a la extracción de minerales metálicos y de carbón, entonces el uso de humedales artificiales es una solución muy interesante para este tipo de contaminación desde el punto de vista económico, técnico, de ocupación de terreno, ecológico y de mejora del ambiente (Villaruel 2005).

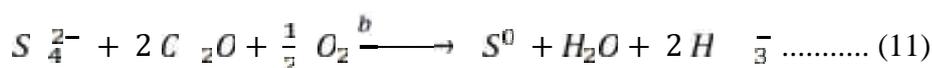
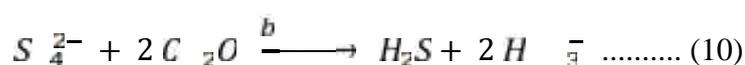
Tabla 2.2. Concentración de contaminantes típicos en aguas ácidas de mina.

| Parámetros | Concentración (mg/L) |
|------------|----------------------|
| pH | 2.1 -6.9 |
| Sulfatos | 20 – 4000 |
| Aluminio | 18 – 100 |
| Arsénico | <0.001 -7 |
| Cadmio | <0.01 – 3 |
| Hierro | 0.5 – 700 |
| Plomo | <0.01 – 0.5 |
| Manganeso | 1.0 – 120 |

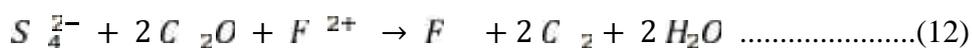
Fuente: Kadlec y Knight (1996).

2.2.6. Proceso de Reducción Bacteriana del Sulfato

Los humedales anaerobios operan en permanente inundación. En éste se desarrollan bacterias anaerobias sulfa-reductoras (*desulfovibrio* y *desulfomaculum*) capaces de utilizar su reacción con la materia orgánica del sustrato (CH₂O) y el sulfato disuelto en el agua intersticial como fuente de energía para su metabolismo. Esta reducción bacteriana del sulfato genera ácido sulfhídrico, o azufre elemental, y alcalinidad mediante las siguientes reacciones (donde CH₂O es la representación genérica de la materia orgánica) (Skousen, et al, citado por Farfán 2012):



En el proceso de reducción bacteriana del sulfato en ambiente anóxico también se reduce la acidez mineral potencial debida al hierro y otros metales al precipitar como sulfuros.



Otra fuente de alcalinidad, también generada en el sustrato, es la disolución de la caliza al reaccionar con la acidez del influente.



2.2.7. Depuración del Drenaje Ácido de Mina

Uno de los mayores problemas que plantea la minería es el drenaje ácido. Para su tratamiento se pueden emplear dos grupos de técnicas: las activas y las pasivas.

A. Las técnicas activas

Son aquellas que se basan en el procesamiento químico del DAM mediante la adición de reactivos neutralizantes: carbonato cálcico, hidróxido sódico, bicarbonato sódico o hidróxido amónico. Estos reactivos llevan el pH a valores aceptables, y favorecen la precipitación de la mayor parte de los metales pesados que pueda contener el agua. Su principal problema es que suelen ser reactivos con un cierto costo, que no siempre pueden emplearse de forma extensiva, para neutralizar grandes volúmenes de DAM. En estos casos se aplican de forma local, más que nada como un depurador de las aguas residuales de lavadero (Villaseñor 2002).

B. Las técnicas pasivas

Son las que se emplean para el tratamiento de grandes volúmenes, y se basan en la puesta en contacto del DAM con “reactivos” naturales o con condiciones adecuadas para evitar el desarrollo del proceso. Estas técnicas pueden ser muy variadas (Villaseñor 2002):

- **Lagunas o ciénagas aeróbicas (*aerobic wetlands*)**. Una ciénaga o laguna aeróbica consiste en un humedal de suficiente extensión con flujo superficial horizontal. El sistema (fig. 2.2) es especialmente eficiente en la reducción del contenido en hierro, pero el pH puede incrementar considerablemente debido a las reacciones de oxidación.

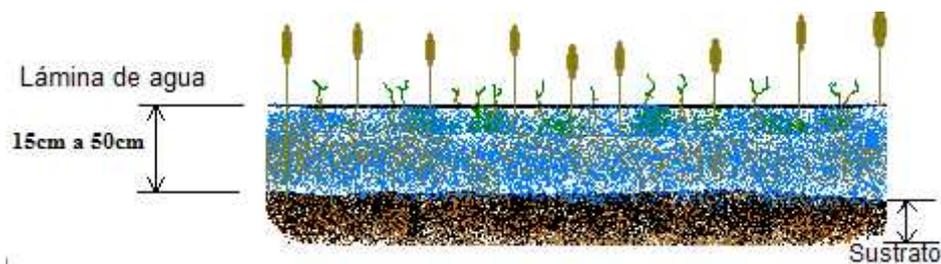


Figura 2.2. Sección típica de un humedal aerobio (Villaseñor, 2002)

- **Lagunas o ciénagas anaeróbicas (*compost or anaerobic wetland*).** En este caso se trata de lagunas con una delgada lámina de agua sobre un sustrato rico en materia orgánica, que puede estar constituido por turba, u otros materiales orgánicos: compost usado de plantaciones de champiñones, virutas de madera, heno, etc., mezclado con un 10% de carbonato cálcico (fig. 2.3). A través de este sustrato se produce el flujo de las aguas a depurar, produciendo fundamentalmente la reducción de sulfatos, en aguas conteniendo oxígeno disuelto, Fe^{3+} , Al^{3+} , y con acidez media o baja.

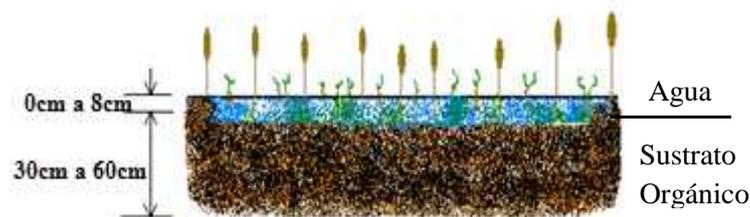


Figura 2.3. Sección Típica de un Humedal Artificial Anaerobio (Villaseñor, 2002)

- **Canales abiertos de caliza (*open limestone channels*).** Constituyen la forma más simple de tratar el DAM, y pueden ser de dos tipos: canales recubiertos de caliza a través de los cuales se hace pasar el agua a tratar, o simplemente, añadir trozos de caliza a los canales de desagüe ya existentes (fig. 2.4). El principal problema que pueden presentar es el de que los cantos de caliza se recubren de una lámina de óxidos e hidróxidos de hierro que los aíslan, reduciendo la efectividad del proceso a medio-largo plazo. Eso hace necesario utilizar grandes cantidades de caliza. Es

también importante la impermeabilización del fondo del canal, para evitar la infiltración del DAM.

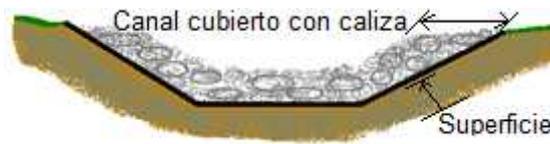


Figura 2.4. Sección de un canal abierto de piedra caliza (Villaseñor, 2002)

- **Pozos bifurcados (*diversion wells*).** Es otra forma de tratar el DAM con caliza, la que se realiza en un “pozo” con circulación forzada de **agua donde se acumula** la caliza. La turbulencia del régimen y la presencia de partículas finas y abrasivas dificulta la formación de revestimientos aislantes en la caliza (fig. 2.5).

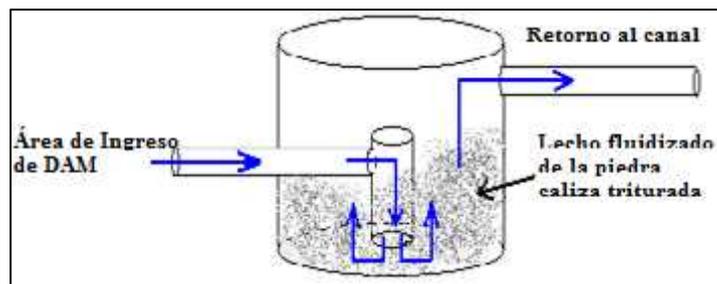


Figura 2.5. Vista esquemática de un desvío (Villaseñor, 2002)

- **Drenaje anóxico en calizas (*anoxic limestone drains: ALD*).** Se trata de un sistema para interceptar y neutralizar flujos subterráneos de DAM, evitando además su contacto con el oxígeno atmosférico, lo que evita la oxidación de los metales, y por tanto, la formación de revestimientos de óxidos de Fe en la caliza (fig. 2.6).

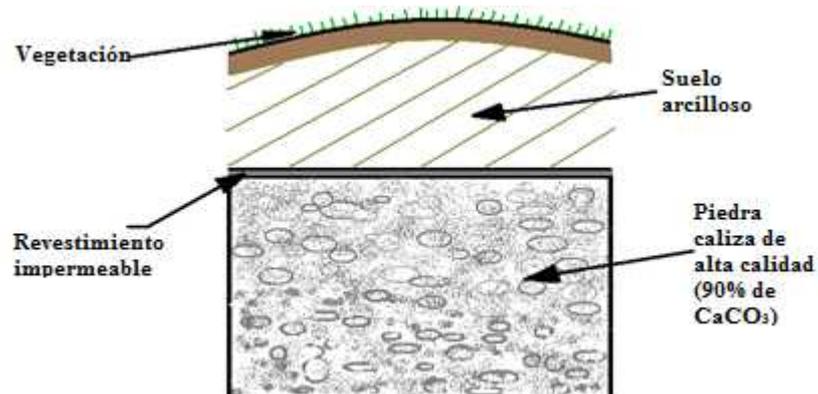


Figura 2.6. Sección anóxica de piedra caliza (Villaseñor, 2002)

- **Reactores de flujo vertical** (*vertical flow reactors: VFR*). Consisten en celdas de tratamiento con una base de caliza y drenaje basal sobre la que se sitúa una capa de sustrato orgánico y una lámina de agua estática. El agua fluye verticalmente a través del compost y de la caliza, y se recoge y descarga a través de un sistema de tuberías. Este sistema incrementa la alcalinidad mediante la disolución de caliza y la reducción bacteriana de sulfatos. A continuación, se requiere un tratamiento adicional, como puede ser en una laguna aeróbica, para la oxidación y precipitación de los metales pesados (fig. 2.7).

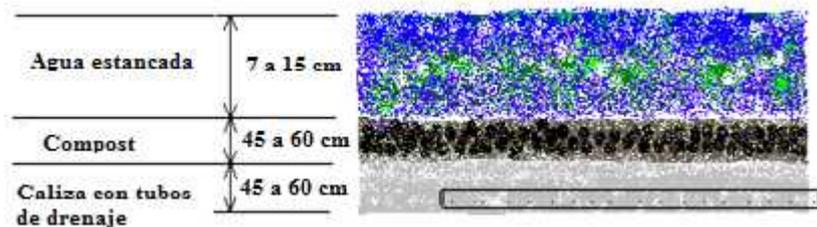


Figura 2.7. Sección típica de un humedal de flujo vertical (Villaseñor, 2002)

- **Proceso patentado “Pyrolusite”** (*Pyrolusite Process*). Este proceso utiliza organismos microbianos modificados genéticamente para eliminar Fe, Mn y Al del DAM. El proceso de tratamiento consiste en una capa somera de árido carbonatado (caliza) inundado con DAM. Tras realizar un test de laboratorio para determinar las combinaciones de microorganismos más adecuadas, éstos se introducen en el lecho carbonatado inoculándolos en puntos concretos del mismo. Los microbios crecen en la superficie de los fragmentos carbonatados y oxidan los contaminantes metálicos, mientras que la reacción entre el DAM y la caliza neutraliza la solución (fig. 2.8).

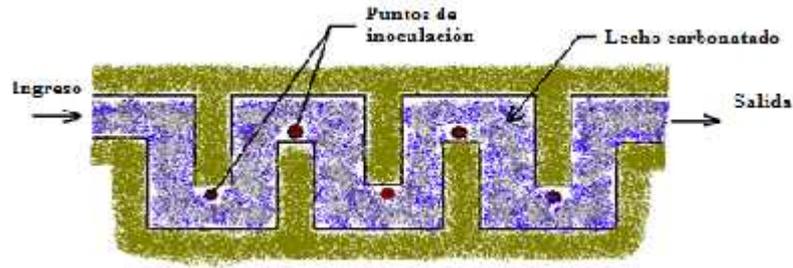


Figura 2.8. Vista en planta de una cama de pirolusita patentado (Villaseñor, 2002)

C. Elementos de un Humedal Artificial

Los humedales artificiales consisten en el diseño correcto de una “cubeta” que contiene agua, sustrato, vegetación emergente y otros componentes como los microorganismos e invertebrados acuáticos (Villarreal 2005).

a) Agua

Los sistemas de tratamiento construidos con humedales artificiales han sido generalmente utilizados para el tratamiento de aguas residuales municipales, sin embargo han sido aplicados para la depuración de aguas industriales, escorrentías de aguas agrícolas y de lluvia, lixiviados de vertederos, rebose de alcantarillados, combinados, drenajes de mina y aguas residuales domésticas en pequeñas humedales tras tanques sépticos convencionales. La hidrología es el factor más importante del diseño en humedales artificiales por que conecta todas las funciones del humedal, y porque, es a menudo, el factor principal del éxito o fracaso de éste (Lara 1999).

b) Sustrato, Sedimentos y Restos de Vegetación

Según Rodríguez et al. (2008), los sustratos en los humedales construidos incluyen suelo, arena, grava, roca. Algunos sedimentos y restos de vegetación se

acumulan en el humedal debido a la baja velocidad del agua y a la alta productividad típica de estos sistemas. El sustrato, sedimentos y los restos de vegetación en estos sistemas son importantes para varias razones:

- Soportan a muchos de los organismos vivientes en el pantano.
- La permeabilidad del sustrato afecta el movimiento del agua a través del pantano.
- Muchas transformaciones químicas y biológicas (sobre todo microbianas) tienen lugar dentro del sustrato.
- El sustrato proporciona almacenamiento para muchos contaminantes.
- La acumulación de restos de vegetación aumenta la cantidad de materia orgánica en el pantano. La materia orgánica da lugar al intercambio de materia, la fijación de microorganismos y es una fuente de carbono, que es la fuente de energía para algunos de las más importantes reacciones biológicas en el pantano.

c) **Vegetación**

La selección de la vegetación que se usó en un sistema de humedales se tuvo en cuenta las características de la región donde se realizó la investigación.

En los humedales construidos se han utilizado una gran variedad de plantas emergentes semejantes a las encontradas en los humedales naturales. Las plantas que con frecuencia se utilizan son: las espadañas o eneas (*Typha spp.*), la caña o junquillo (*Phragmites spp.*) y los juncos (*Juncos spp.*, *Scirpus spp.* y *Carex spp.*), en la figura 2.1 se esquematiza alguna de las plantas comunes en humedales artificiales (EPA 1993).

Farfán (2012), indica que las plantas emergentes, flotantes y/o sumergidas permiten que se establezca la película microbiana y por medio de las raíces inyectan aire al soporte y a la fase acuosa, esto origina dentro del humedal, secciones aerobias y otras anaerobias favoreciendo así la existencia de una mayor variedad de

microorganismos. Las plantas emergentes contribuyen al tratamiento de drenaje ácido de mina de varias maneras:

- Estabilizan el sustrato y limitan la canalización del flujo.
- Dan lugar a velocidades casi nulas y permiten que los materiales suspendidos se depositen.
- Toman el carbono, nutrientes y elementos de traza y los incorporan a los tejidos de la planta.
- El tallo y los sistemas de la raíz dan lugar a sitios para la fijación de microorganismos.
- Cuando mueren se deterioran y dan lugar a restos de vegetación favoreciendo la formación de la película microbiana.

d) Microorganismos

Metcalf (1995), afirma que una característica fundamental de los humedales es que sus funciones son principalmente reguladas por los microorganismos y su metabolismo. Los microorganismos incluyen bacterias, levaduras, hongos y protozoarios. La biomasa microbiana consume gran parte del carbono orgánico y muchos nutrientes. La actividad microbiana: Transforma un gran número de sustancias orgánicas e inorgánicas en sustancias inocuas, altera las condiciones del potencial redox del sustrato y la capacidad de proceso del humedal y está involucrada en el reciclaje de nutrientes. La comunidad microbiana de un humedal construido puede ser afectada por sustancias tóxicas como pesticidas y metales pesados, y debe tenerse cuidado para prevenir que tales sustancias se introduzcan en las cadenas tróficas en concentraciones perjudiciales.

Según su **nutrición**, Nemerow (1977) clasifica a las bacterias de un humedal en dos grandes grupos:

a) **Bacterias Parasitarias**, son las que han tenido como huésped al hombre o a los animales; suelen ser patógenos y producir graves enfermedades (tifus, cólera, disentería, etc.) y en el tratamiento de las aguas servidas son una de los factores más importantes a tener en cuenta.

b) **Bacterias Saprófitas**, son las que se nutren de los sólidos orgánicos residuales y provocan descomposiciones fundamentales en los procesos de depuración.

Según el **Medio**, Nemerow (1977) clasifica a las bacterias en:

a) **Bacterias Aerobias**, son aquellas que necesitan oxígeno procedente del agua para su alimento y respiración. El oxígeno disuelto que les sirve de sustento es el oxígeno libre (molecular) del agua, y las descomposiciones y degradaciones que provocan sobre la materia orgánica serán procesos aerobios; estos procesos se caracterizan por falta de malos olores.

b) **Bacterias Anaerobias**, son las que consumen oxígeno procedente de los sólidos orgánicos e inorgánicos y la presencia de oxígeno disuelto no les permite subsistir, los procesos que provocan son anaerobios y se caracterizan por la presencia de malos olores.

c) **Bacterias Facultativas**, algunas bacterias aerobias o anaerobias pueden llegar a adaptarse al medio opuesto, es decir, los aerobios a medios sin oxígeno disuelto y los anaerobios a guas con oxígeno disuelto.

d) Bacterias Autótrofas, son aquellas que pueden sustentar su protoplasma a partir de sustancias minerales como anhídrido carbónico, sulfatos, fosfatos, carbonatos, nitratos, etc., tomando la energía necesaria para su biosíntesis a partir de la luz (bacterias fotosintéticas) o a partir de ciertas reacciones químicas (bacterias quimiosintéticas).

e) Animales

Los humedales artificiales proveen un hábitat, para una rica diversidad de invertebrados y vertebrados. Los animales invertebrados (insectos y gusanos) contribuyen al proceso de tratamiento, fragmentando el detritus y consumiendo materia orgánica. Las larvas de muchos insectos acuáticos y consumen cantidades significantes de materia durante sus fases larvales. Los invertebrados también tienen varios papeles ecológicos; por ejemplo, las ninfas de las libélulas son rapaces importantes de las larvas de mosquitos, controlando así su proliferación. También atraen una gran cantidad de anfibios, pájaros y roedores cuando el humedal alcanza dimensiones mayores (Farfán 2012).

2.2.8. Dimensionamiento de Humedal Artificial Anaerobio Tipo Batch

Las dimensiones de las balsas orgánicas pueden realizarse en función de la entrada de acidez o del tiempo de residencia del agua en el sistema. Los criterios de dimensionamiento basados en el contenido en acidez del agua se han establecido a partir de los resultados obtenidos en distintas experiencias de campo y laboratorio, que han permitido determinar la tasa media de eliminación de acidez que proporciona este sistema de tratamiento (Watzlaf y Hyman citado por Farfán, 2012).

El criterio de dimensionamiento más utilizado por el U.S. Bureau of Mines establece que la tasa de eliminación de acidez proporcionada por las balsas orgánicas se sitúa entre 3.5 y 7 g/m² día⁻¹. Aunque en algunas experiencias realizadas en el Reino Unido aplicando este criterio ha dado resultados de hasta 9.5 g/m² día⁻¹ (Younger 1997).

Respecto a los criterios basados en el tiempo de residencia, se ha establecido que la eficiencia se incrementa de forma directamente proporcional al tiempo de residencia, hasta un límite de tiempo que se sitúa en torno a las 12 – 14 horas, a partir de la cual la calidad del agua no cambia de forma apreciable (Limeisa 2005).

Tabla 2.3. Criterios de dimensionamiento de balsas orgánicas.

| CRITERIOS | FÓRMULA DE CÁLCULO |
|--------------------------------|---|
| Tiempo de residencia | $V_r = \frac{C}{V_i} \frac{(m^3/h) * t_i}{d p}$ |
| Tiempo mínimo de 12 – 14 horas | $S = \frac{g d a}{3.5 - 7} \text{ día}^{-1}$ |

Fuente: IMCL-LIMEISA, 2005.

2.2.9. Mecanismos y rendimiento en la eliminación de contaminantes

En un humedal artificial se desarrollan diferentes mecanismos de remoción de contaminantes del agua residual y/o industrial. Un amplio rango de procesos biológicos, físicos y químicos tienen lugar, por lo tanto, la influencia e interacción de cada componente involucrado es bastante compleja (Delgadillo 2010).

Tabla 2.4. Principales mecanismos de remoción y transformación de los contaminantes en humedales (Rodríguez 2003)

| Constituyentes del agua residual | Mecanismos de Remoción |
|---|---|
| Sólidos suspendidos | Sedimentación / Filtración |
| Materia Orgánica Biodegradable (DBO) | Degradación microbiana (aerobia, anaerobia y facultativa). Sedimentación y filtración. |
| Nitrógeno | Amonificación seguida por la nitrificación desnitrificación bacteriana. Volatilización del amonio. Toma por la planta. |
| Fósforo | Sorción en el suelo (reacciones de adsorción, precipitación con el aluminio, hierro, calcio y minerales de la arcilla en el suelo). Toma por la planta |
| Metales pesados | Sedimentación. Adsorción sobre la superficie de la planta y los detritos. |
| Patógenos | Sedimentación / Filtración. Muerte natural. Radiaciones ultravioleta. Excreción de antibióticos por las raíces de las plantas. |

Los humedales artificiales pueden tratar con eficiencia altos niveles de demanda bioquímica de oxígeno (DBO), sólidos suspendidos (SS) y nitrógeno así como niveles significativos de metales compuestos orgánicos y patógenos (Lara 1999).

2.3. Definición de términos básicos

2.3.1. Humedales artificiales

“Humedales artificiales” o “humedales construidos” se refieren a un área diseñada y construida para contener la planta de humedales a través de la cual, las aguas ácidas pasan para ser tratadas (Gamonal 2001).

2.3.2. Sustrato

Es la base, materia o sustancia (suelo, arena, grava, roca, materia orgánica animal y vegetal), que sirve de sostén a los humedales construidos y satisface las necesidades básicas de la vida que transcurre en él (Rodríguez 2008).

2.3.3. Drenaje Ácido de Mina (DAM)

Drenaje ácido de mina es el agua contaminada originada de la explotación minera, ya sea superficial o profunda, típicamente de alta acidez, rica en sulfato y con niveles elevados de metales pesados, principalmente hierro, manganeso y aluminio. Debido a la alta cantidad de hierro oxidado, el drenaje ácido de la mina es a menudo rojizo coloreado (Gamonal 2001).

2.3.4. Tiempo de Retención

Es el tiempo de retención hidráulico o el tiempo de permanencia del drenaje ácido de mina en el sistema de tratamiento (Gamonal 2010).

$$T \text{ (horas)} = \frac{V \text{ (m}^3\text{)}}{Q \text{ (m}^3\text{/h)}}$$

2.3.5. pH

Es la medida de la acidez del agua, expresada por una escala entre 1 y 14, de forma que el valor 1 indica condiciones de máxima acidez, y 14 de alcalinidad extrema.

El valor de 7 indica la neutralidad y es el más deseable (Morales 2005). Además, define como el logaritmo negativo de la concentración de ion hidrógeno.

$$p = -\lg [H^+]$$

2.3.5. Alcalinidad

Morales (2005) define a la alcalinidad como la capacidad del agua para neutralizar los ácidos. La alcalinidad se debe a la presencia de hidróxidos (OH⁻), carbonatos (CO₃⁻²), bicarbonatos (HCO₃⁻) de elementos como calcio, magnesio, sodio, potasio y el ion amonio. Cabe mencionar que el bicarbonato de calcio y bicarbonato de magnesio son los constituyentes más comunes de la alcalinidad.

2.3.6. Metales

Son los elementos puros que se caracterizan por ser buenos conductores del calor y la electricidad, poseen alta densidad y son sólidos a temperatura ambiente y sus sales forman iones electropositivos (cationes) en disolución (Colin 2011).

2.3.7. Concentración

Llamado concentración de una sustancia, elemento o compuesto en un líquido, la relación existente entre su peso y el volumen del líquido que lo contiene (Marín y correa 2010).

2.3.8. Remoción

Es el término aplicado para describir que las concentraciones totales de hierro y cobre son disminuidas del agua mediante procesos biológicos, químicos y físicos (Leyva et al. 2001).

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

3.1. Ubicación del experimento

La investigación fue conducida en las instalaciones de la Universidad Nacional de Cajamarca, (Experimental Agrícola “La Victoria”), ubicado de 2631 a 2638 m.s.n.m., con temperatura promedio anual de 14.5 °C, precipitación promedio anual que varía de 600 mm a 700 mm, humedad relativa promedio anual de 67 % geográficamente el Centro Experimental Agrícola “La Victoria” se localiza en las coordenadas: 07°1’27.32’’ Latitud Sur y 78°27’40.95’’ Longitud Oeste; con el drenaje ácido, procedente de Hualgayoc (anexo 6).

3.2. Diseño de la investigación

3.2.1. Tipo y Diseño de la Investigación

El tipo de investigación de acuerdo a la finalidad, es aplicada. De acuerdo a la técnica de contrastación, es experimental y según la temporalidad transversal.

3.2.2. Factores, Niveles y tratamientos en estudio

Factores:

Factor “T”: Tiempo de retención en horas.

t_1 : 12 h

t_2 : 24 h

t_3 : 36 h

t_4 : 48 h

Factor “S”: Composición del sustrato en porcentaje.

S₁ = 20% estiércol de vaca predescompuesto + 80% musgo y aserrín (1:1).

S₂ = 80% estiércol de vaca predescompuesto + 20% musgo y aserrín (1:1).

Tabla 3.1. Tratamientos en estudio.

| N° | Clave | Descripción |
|----|------------------------|--|
| 1 | <i>t_{1S1}</i> | [12 h] + [20% estiércol de vaca predescompuesto + 80% musgo y aserrín (1:1)] |
| 2 | <i>t_{1S2}</i> | [12 h] + [80% estiércol de vaca predescompuesto + 20% musgo y aserrín (1:1)] |
| 3 | <i>t_{2S1}</i> | [24 h] + [20% estiércol de vaca predescompuesto + 80% musgo y aserrín (1:1)] |
| 4 | <i>t_{2S2}</i> | [24 h] + [80% estiércol de vaca predescompuesto + 20% musgo y aserrín (1:1)] |
| 5 | <i>t_{3S1}</i> | [36 h] + [20% estiércol de vaca predescompuesto + 80% musgo y aserrín (1:1)] |
| 6 | <i>t_{3S2}</i> | [36 h] + [80% estiércol de vaca predescompuesto + 20% musgo y aserrín (1:1)] |
| 7 | <i>t_{4S1}</i> | [48 h] + [20% estiércol de vaca predescompuesto + 80% musgo y aserrín (1:1)] |
| 8 | <i>t_{4S2}</i> | [48 h] + [80% estiércol de vaca predescompuesto + 20% musgo y aserrín (1:1)] |

3.2.3. Diseño Experimental

Para la demostración de la hipótesis planteada, se utilizó el diseño experimental completamente aleatorizado, bajo arreglo factorial de 4 x 2, con 8 tratamientos y tres repeticiones.

Como sustrato se utilizó el estiércol predescompuesto de vacuno, y el musgo procedente de la descomposición parcial de vegetación propia de las lagunas naturales y aserrín (1:1). Para el análisis estadístico de datos se utilizó el Software Minitab 17.

3.2.4. Procedimiento Experimental

Las pruebas experimentales fueron desarrolladas según la secuencia mostrada (figura 3.1).

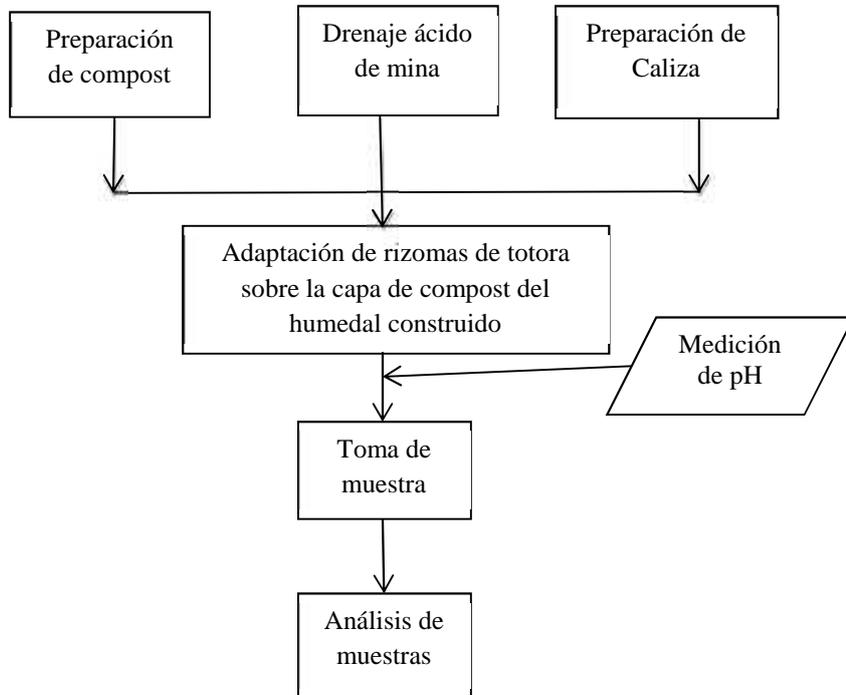


Figura 3.1. Diagrama de flujo del procedimiento experimental general.

Para el diseño del experimento se consideró la caracterización de los componentes de tal manera que los resultados finales del DAM a tratar en el humedal construido durante tiempos definidos cumplieron con los estándares de calidad ambiental que fija el sector como son:

- Límites máximos permisibles para la descarga de efluentes líquidos de Actividad minero-metalúrgicas D.S N° 010-2010-MINAM.
- Estándares nacionales de calidad ambiental para Agua. D.S N° 002-2008-MINAM (Se considerará la categoría III).

A) Diseño de Humedal Artificial Anaerobio Tipo Batch

El humedal construido tiene la función principal de recrear los procesos que ocurren en los humedales naturales removiendo la carga contaminante que tienen los DAM de la vegetación que se implantó (Fig. 3.2).

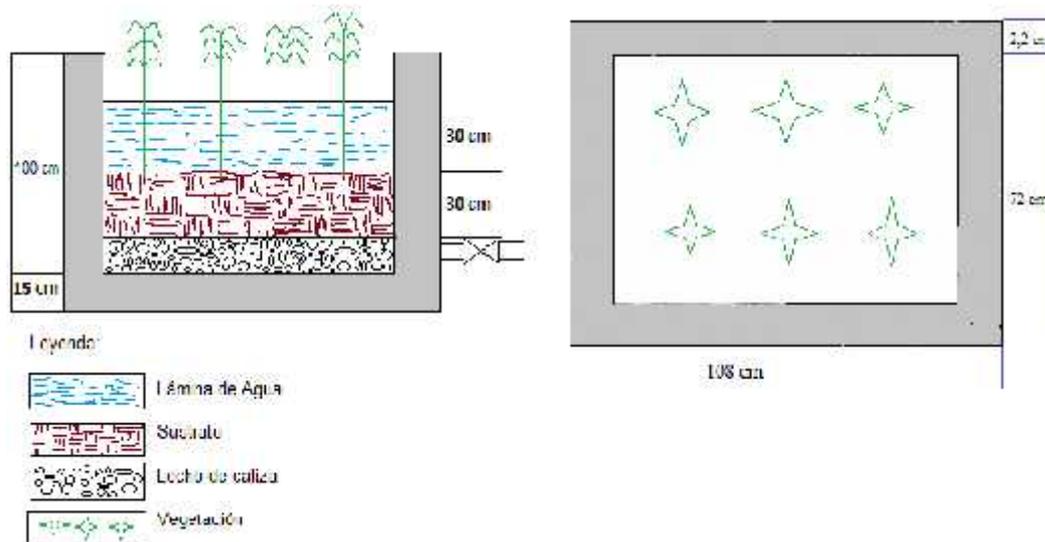


Figura 3.2. Diseño técnico del humedal construido anaerobio tipo batch, en vista frontal y planta.

- **Construcción del humedal artificial anaerobio tipo batch**

La construcción del humedal artificial a escala de laboratorio se realizó haciendo excavaciones bajo condiciones de campo abierto en el Centro Experimental Agrícola “La Victoria”, de las siguientes dimensiones: 1.08 m de longitud, 0.72 m de ancho, 1.00 m de profundidad. Las paredes internas y la base fueron cubiertas con geomembrana para evitar filtraciones.

- **Sustrato**

Como medio se usó grava cuyo tamaño oscila entre 1 y 1.5 pulgadas de diámetro, se colocó una superficie de 15 cm de caliza con una pureza mayor a 90%. El sustrato fue colocado hasta una altura de 30 cm y fue preparado a base de 20 % estiércol de vaca predescompuesto y 80% de musgo y aserrín (1:1) para el humedad artificial 1; y de 80% estiércol de vaca predescompuesto y 20% musgo y aserrín (1:1) para el humedal artificial 2.

- **Vegetación**

Se usó la planta emergente nativa conocida comúnmente como totora (*Scirpus californicus*), por su tolerancia a un amplio rango de pH y temperatura; y por ser una planta nativa adaptada a nuestro medio (PE 2007). El trasplante se inició a partir de los rizomas de totora a una separación de 20 cm entre rizomas.

- **Drenaje ácido de mina**

El humedal construido se inundó con aproximadamente 400 litros por batch de drenaje ácido de mina proveniente de Hualgayoc, ocupando un espesor de 30 cm.

B) Toma de Muestras

El muestreo aplicado fue en toda el área fijado de manera manual con hipodérmicas de 100 mL, ya que el humedal construido es a nivel piloto a campo abierto a condiciones controladas, teniendo en cuenta las normas técnicas peruanas:

- NTP ISO 5667 -14:2009. Calidad del Agua. Muestreo. Parte 14: Guía para el aseguramiento de la calidad del muestreo del ambiente y su manipulación.
- NTP ISO 5667 -3:2001. Calidad de Agua. Muestra Parte 3. Guía para la preservación y manejo de muestras.

Las muestras se tomaron por triplicado con intervalos de 12 horas cada una.

C) Envasado de las Muestras

Las muestras fueron envasadas en frascos esterilizados de vidrio de 500mL de capacidad debidamente codificados y rotulados.

D) Análisis de Hierro y Cobre

Las determinaciones de los metales hierro y cobre se realizaron en el Laboratorio de Minería y Medio Ambiente de la Universidad Privada del Norte, por el método de absorción atómica, siguiendo los protocolos establecidos para metales (apéndice D).

3.3. Método de la investigación

3.3.1. Hipotético-Deductivo

Dada la naturaleza de la investigación, donde se planteó una hipótesis que se puede analizar deductiva o inductivamente con el propósito de comprobarla experimentalmente, sin que la parte teórica pierda su sentido, se ha considerado necesario hacer uso del método hipotético - deductivo cuyo principio es el establecimiento de una relación entre la teoría y la realidad.

3.4. Población, muestra, unidad de análisis y unidad de observación

3.4.1. Material de Estudio

El material de estudio estuvo constituido por las muestras de drenaje ácido de mina de Hualgayoc, ubicado a 88 km al norte de la ciudad de Cajamarca y a 29 Km al oeste de Bambamarca, a una altitud que varía entre los 3 515 msnm y 3716 msnm, en el distrito Hualgayoc, provincia de Hualgayoc y región Cajamarca.

De igual manera el efluente del humedal artificial que se construyó a nivel piloto en el Centro experimental Agrícola “La Victoria”. Se considera:

Población: Constituida por todas las aguas ácidas producidas por los drenajes ácidos de mina.

Muestra: Lo constituyeron las muestras compuestas de drenaje ácido de mina de Hualgayoc tomadas para los diferentes sistemas de tratamiento.

Unidad de análisis: Lo constituyeron las muestras tomadas cada 12 horas del humedal artificial tipo batch.

Unidad de observación: Lo constituyeron los 50 mL de muestra tomada de los 500 mL de la muestra de análisis de cada tratamiento que se analiza para la identificación de metales por absorción atómica.

3.4.2. Puntos de Muestreo

Para conocer las concentraciones de Fe, Cu y pH, se consideró un punto en la entrada (P1) y otro en la salida (P2) del humedal artificial (figura 3.3).

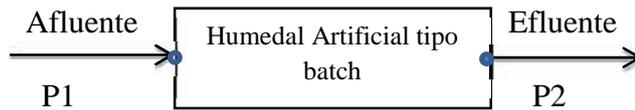


Figura 3.3. Puntos de muestreo.

3.5. Técnicas e instrumentos de recolección de datos

El presente estudio se desarrolló en tres fases:

3.5.1. Fase de campo

a) Construcción del humedal artificial anaerobio tipo batch:

- Se realizó salidas al campo para reconocimiento de la ubicación exacta y apropiada para la construcción de los sistemas de tratamiento en el Centro Experimental Agrícola "La victoria".
- Se procedió a realizar las excavaciones con las medidas de 1.08 metros de longitud, 0.72 m de ancho y 1.00 m de profundidad para los dos sistemas de tratamiento.
- Terminada la excavación se afirmó los lados y la base para tener estabilidad y colocar la geomembrana para evitar infiltraciones.
- Se colocó la geomembrana soldada con las medidas indicadas en la excavación realizada.
- Se colocó 20 cm de grava de 1 a 1.5 pulgadas de diámetro.

- Se colocó los 15 cm de caliza equivalente a 60 Kg de peso, sobre la grava.
- Se colocó 30 cm de sustrato elaborado a partir del estiércol de vaca predescompuesto y musgo en una proporción de 20 a 80% para el humedal artificial 1 y en una proporción de 80 a 20% en el humedal artificial 2.
- Posteriormente se realizó el trasplante a partir de los rizomas de totora (*Scirpus californicus*), a una separación de 20 cm entre ellas.
- Finalmente se esperó alrededor de tres meses la adaptación definitiva de las totoras en los humedales artificiales 1 y 2, para el tratamiento del drenaje ácido de mina.

a) Colecta de Muestras.

- Se realizaron colectas de 800 litros de drenaje ácido de mina de Hualgayoc y se trasladaron hasta el centro experimental “La Victoria” para someter a tratamiento en cada humedal artificial.
- Se realizaron tres colectas por cada sistema de tratamiento cada 12 horas. Para recoger las muestras de los sistemas de tratamiento de los humedales artificiales, se utilizó hipodérmica de 100 mL y frascos de vidrio de 500 mL con su respectiva etiqueta de identificación (apéndice I.3.1).

3.5.2. Fase de Laboratorio

La determinación de hierro y cobre se realizó en el Laboratorio de Minería y Medio Ambiente de la Universidad Privada del Norte, los ensayos químicos fueron realizados por la tesista, siguiendo los protocolos establecidos en el apéndice I.

- a) **Preservación de las muestras:** Mediante la nivelación por alícuotas, las muestras de cada frasco fueron preservadas con una solución al 1% de ácido nítrico; es decir se agregó alícuotas de la solución ácido nítrico al 1% hasta llegar a un pH 2.
- b) **Análisis de pH:** para este proceso físico de determinación de pH, se utilizó un pH-metro calibrado siguiendo la siguiente secuencia:
- Calibrar el equipo con dos soluciones Buffer a temperatura ambiente. Para el primer punto de calibración se coloca el electrodo en la solución buffer de pH = 4 y se procede de acuerdo al manual del equipo para calibrar. Luego se enjuaga el electrodo con agua destilada, se seca y se procede la calibración con la segunda solución buffer pH = 7, siguiendo el mismo procedimiento.
 - En un vaso de precipitado se vacía un volumen de 50 mL de cada muestra completamente homogenizada, se introduce el electrodo de manera que no toque el fondo, ni las paredes del vaso y se registra los valores de pH.
 - Terminar el análisis leyendo por cada diez muestras una solución Buffer con pH conocido, como control de calidad.
- a) **Análisis de Fe, Cu:** Previa homogenización se tomó una alícuota de 50 mL de cada muestra y se desarrolló el protocolo establecido para cada elemento (apéndice I.3.4), para la cuantificación se utilizó un Equipo de Absorción Atómica de la marca Agilent Technologies, modelo 240FS.
- b) **Sistematización de la información:** Se hizo uso de formatos de registro para la recolección de datos.

3.5.3. Fase de Gabinete

La información de los análisis cuantitativos obtenidos, se procesaron para expresarlos en términos de concentraciones y porcentajes de remoción. Los parámetros que se calcularon fueron:

- **Concentración de Fe**

$$\frac{m}{L} [F] = (L - B) * d$$

Donde:

mg/L = concentración de hierro expresada en mg de hierro por litro.

L = lectura de la muestra en mg/L.

Bk = Lectura del blanco reactivo sometido al mismo proceso.

d = Factor de dilución o concentración.

- **Concentración de Cu**

$$\frac{m}{L} [C] = (L - B) * d$$

Donde:

mg/L = concentración de cobre expresada en mg de cobre por litro.

L = lectura de la muestra en mg/L.

Bk = Lectura del blanco reactivo sometido al mismo proceso.

d = Factor de dilución o concentración.

- **Remoción de Fe y Cu**

$$\%R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} * 100$$

Donde:

$\%R$ = porcentaje de remoción.

C_0 = Concentración de Fe y Cu antes del tratamiento en el drenaje ácido de mina.

C_f = Concentración de Fe y Cu después de cada tratamiento en el drenaje ácido de mina.

- pH

El pH se registra directamente de la solución con un pH-metro, el procedimiento se presenta en el acápite 3.5.2 (Fase Laboratorio).

3.6. Técnicas para el procesamiento y análisis de datos

La información de los análisis cuantitativos se procesó para expresarlos en términos de concentración y porcentaje de remoción y después fueron ordenados sistemáticamente. Los parámetros, se calcularon mediante las fórmulas presentadas en el acápite 3.5.3 (Fase gabinete).

Para el tratamiento estadístico de los datos se ha utilizado la estadística descriptiva y para la demostración de la hipótesis el modelo experimental utilizado fue un diseño completamente aleatorizado, bajo arreglo factorial de 4×2 , con 8 tratamientos y tres repeticiones, es decir el análisis de varianza (ANOVA) con dos factores utilizando el software Minitab 17.

3.7. Equipos, materiales, insumos y reactivos

3.7.1. Equipos

- pH-metro digital portátil:
 - Marca : Metrohm
 - Resolución : 0.1 pH
 - Rango : 0.00 a 14.00 pH
 - Precisión a 20 °C : ± 0.01 pH
 - Batería : Pilas de 2A x 4 unidades

- Balanza Digital:
 - Marca : Ohaus
 - Modelo : T72P
 - Medición Máx. : 75 Kg
 - Precisión : 1g

- Espectrofotómetro de Absorción Atómica
 - Marca : Agilent Technologies
 - Modelo : 240 FS.
 - Equipo complementario:
 - Generador de hidruros : VGA 77
 - Lámparas de cátodo hueco : Tipo lumina de hierro y cobre.
 - Compresor de aire : 30L, 1HP
 - Marca : Schulz.

El instrumento y los accesorios son controlados a través de una PC externa con el software SpectrAA Base para Windows.

- Estufa eléctrica (Hotplate sólido)

Marca : Ly

Modelo : Ly8003

Potencia : 1500 W

Voltaje : 220 V

- Cámara fotográfica

Marca : Sony

Modelo : DSC-W110

Resolución : 18.2 MP

Código : 8424219

- Calculadora

Marca : Casio

Modelo : fx-350ES- Plus

3.7.2. Materiales

Para la construcción del humedal artificial se necesita preparar previamente compost, y caliza.

- 60 Kg. de caliza (>90% de pureza), granulometría 100% -m30.
- 31.5 Kg de estiércol de vaca predescompuesto (20%).
- 126 kg de aserrín y musgo 1:1 (80%).

- 126 Kg. de estiércol de vaca predescompuesto (80%).
- 31.5 Kg. de aserrín y musgo 1:1 (20%).
- Geomembrana.
- Totorá (*Scirpus californicus*), planta que crece en lagunas y zonas pantanosas desde la costa y sierra del Perú (hasta los 4 000 m de altitud).

3.7.3. Instrumentos

- Matraz de 250 mL
- Fiolas de 100 mL
- Fiolas de 50 mL
- Pipetas de 5 mL
- Pipetas de 10 mL
- Frasco lavador

3.7.4. Reactivos

- Ácido clorhídrico (HCl).
- Ácido nítrico (HNO₃).
- Agua destilada.
- Soluciones estándares de calibración AA monoelemental para Cu y Fe de 1 000 ppm.

3.7.5. Otros

- Frascos de vidrio de 500 mL.

- Jeringas de 100 ml
- Palanas
- Sacos de polietileno
- Wincha
- Gps

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Presentación de resultados

4.1.1. Influencia del tiempo de retención y la composición del sustrato en la remoción de hierro del DAM en humedales artificiales.

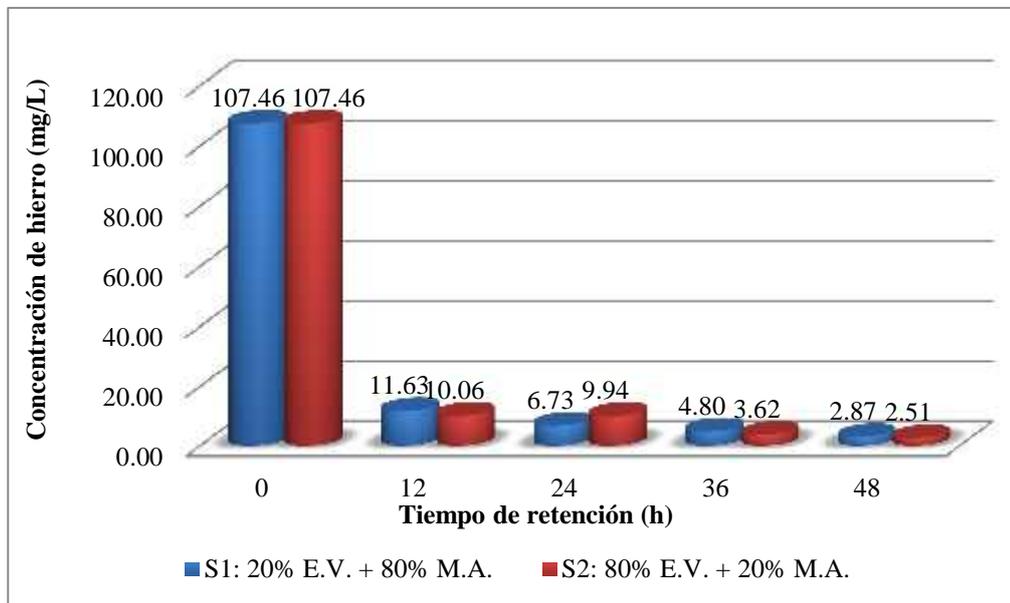


Figura 4.1. Concentraciones promedio de hierro (mg/L) en el drenaje ácido de mina a diferentes tiempos de retención y los distintos tipos de sustrato.

S₁, S₂: Tipo de sustrato; E.V.= estiércol de vaca predescompuesto; M.A.= musgo y aserrín (1:1) (acápite 3.2.2.).

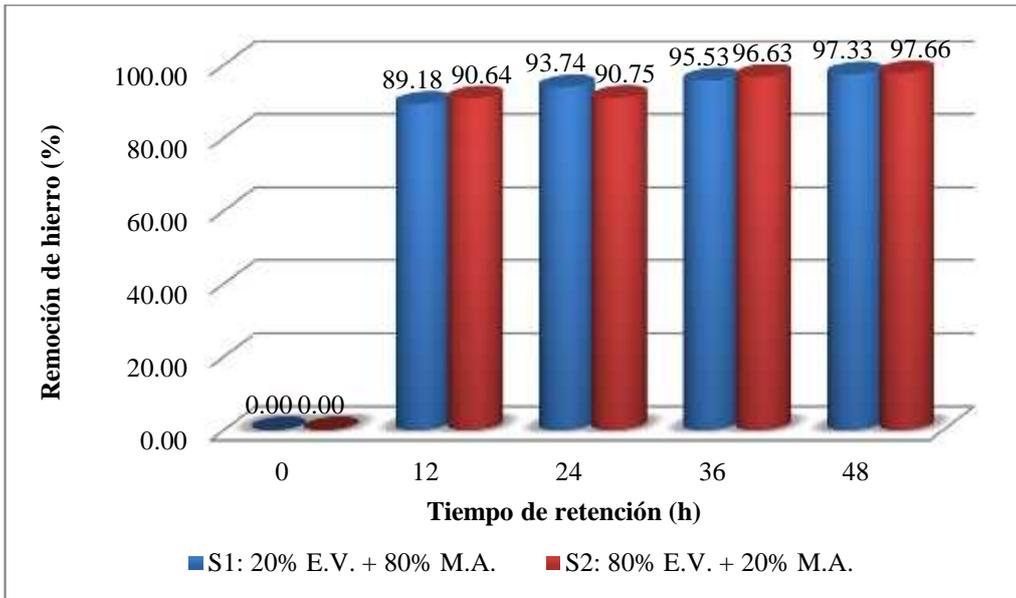


Figura 4.2. Remoción de hierro (%) del drenaje ácido de mina a diferentes tiempos de retención y diferentes tipos de sustrato.

4.1.2. Influencia del tiempo de retención y la composición del sustrato en la remoción de cobre del DAM en humedales artificiales.

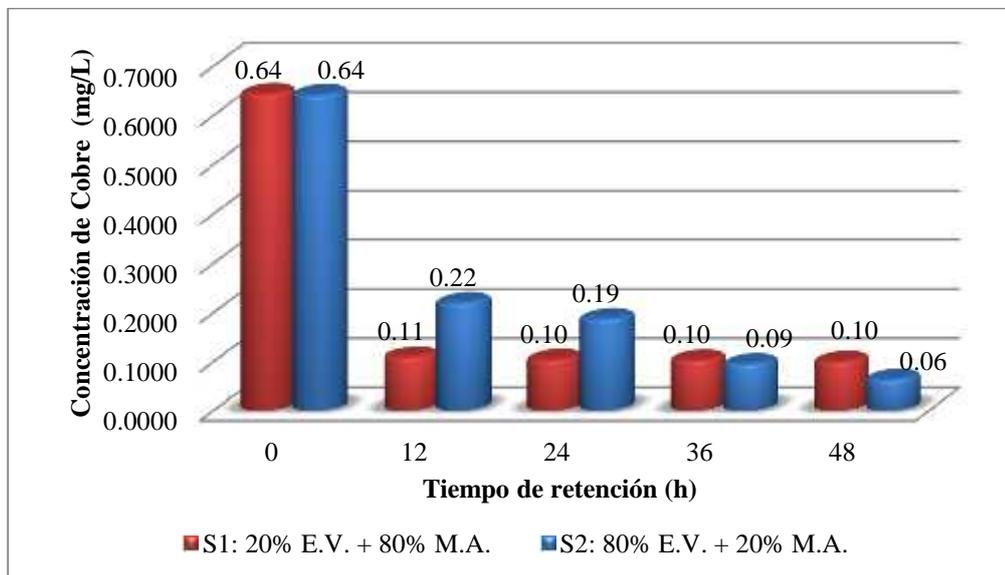


Figura 4.3. Concentraciones promedio de cobre (mg/L) del drenaje ácido de mina a diferentes tiempos de retención y distintos tipos de sustrato.

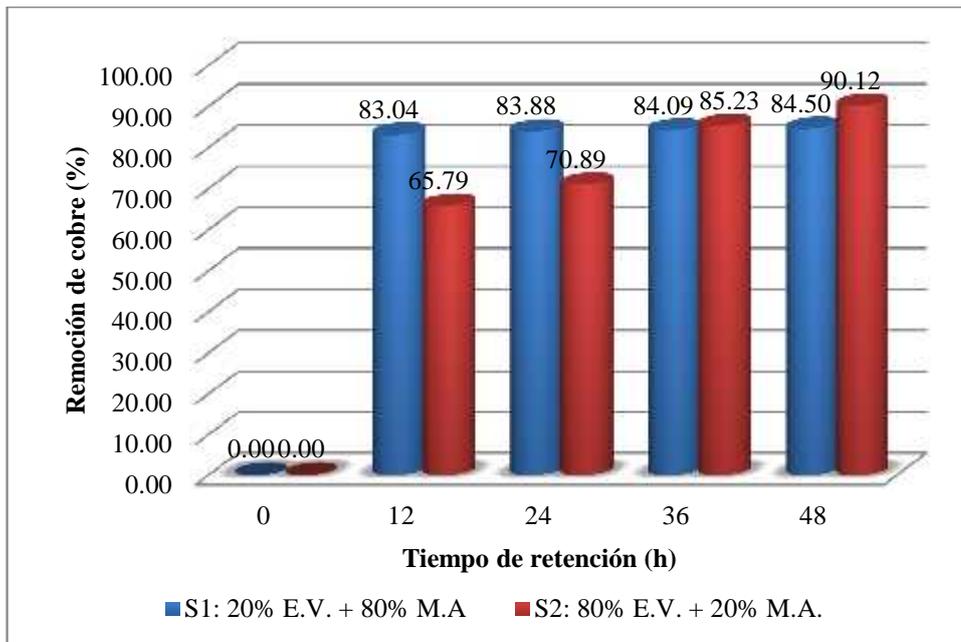


Figura 4.4. Remoción de cobre (%) del drenaje ácido de mina a diferentes tiempos de retención y diferentes tipos de sustrato.

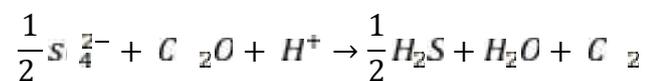
4.2. Análisis, interpretación y discusión de resultados.

4.2.1. Tiempo de retención y composición del sustrato para la remoción de hierro.

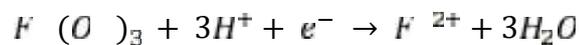
Los sustratos utilizados en la presente investigación (S₁: 20% de estiércol de vaca predescompuesto y 80% de musgo y aserrín (1:1) y S₂: 80% de estiércol de vaca predescompuesto y 20% de musgo y aserrín (1:1)), mostraron alta efectividad en la remoción de hierro del drenaje ácido de mina (Fig. 4.2). Los porcentajes de remoción de hierro guardan relación directa con el tiempo de retención del DAM en cada uno de los sustratos, tal es así que al término de 48 horas de exposición del DAM a los sustratos S₁ y S₂ se ha logrado remover el 97.33% y 97.66% de hierro respectivamente. Entre las 0 y 12 horas se registró la máxima capacidad de remoción de hierro en ambos sustratos, para S₁ de 89.18% y S₂ de 90.64%. Posteriormente entre las 12 y 48 horas de exposición la tasa de remoción de hierro es menor, pero continúa a un ritmo relativamente

constante. Finalmente, a las 48 horas de exposición se constató que en el drenaje ácido de mina tan solo 2.872 mg/L y 2.513 mg/L de hierro en solución según que haya tomado contacto con el sustrato S₁ y S₂ respectivamente.

Este fenómeno natural es un proceso biológico de reducción, debido a la ausencia de oxígeno existen otros agentes oxidantes como es el sulfato (S_4^{-2}), en la cual el proceso biológico dirigido por este oxidante genera una reducción bacteriana a H₂S a partir H⁺, proceso acompañado por una descomposición de la materia orgánica:

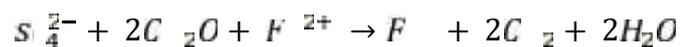


Otra de las reacciones que intervienen en este proceso biológico es la reducción del Fe⁺³ a Fe²⁺:



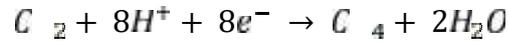
Debido a que este es un tratamiento anaeróbico, los cationes ferrosos precipitan como sulfuros, catalizadas por las bacterias sulforeductoras.

Para la precipitación de los iones de Fe²⁺ en forma de sulfuros se desarrolla según la siguiente ecuación:



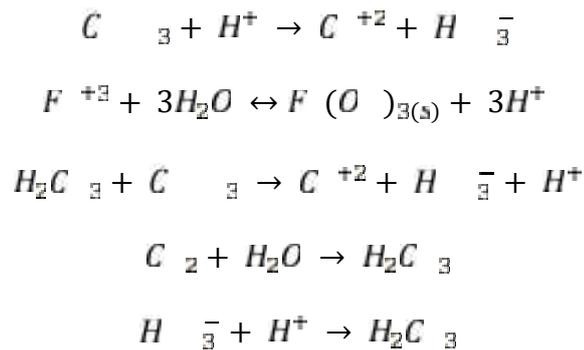
Una vez que se forma el FeS una parte precipita por gravedad al sedimento y otra se adhiere a las hojas y tallos de la vegetación minimizando de esta manera la concentración de hierro total en el DAM tratado.

Finalmente la conversión de materia orgánica a CO₂ consume oxidante, el potencial de reducción disminuye generando la formación de CH₄, establecida en la siguiente ecuación:



Los resultados obtenidos en esta investigación difieren con los de Farfán en la que se logra remover hasta un 98.49% de hierro, mientras que nuestro tratamiento llega hasta 97.33% para el sustrato tipo S₁ y 97.66% para el sustrato tipo S₂ (Farfán 2012).

La cal aporta en las formaciones de precipitados insolubles de los metales, en la capa de caliza las posibles reacciones son (Vargas 2015):



Por otro lado, de acuerdo a las propiedades de los cationes el ión Ca⁺² es más electropositivo que el ión cúprico y férrico por lo tanto se hidroliza con facilidad y forma el hidróxido cálcico que es poco soluble generando los lodos y disminuyendo la eficiencia de precipitación de los metales, por lo que se puede indicar que la precipitación de metales es generada en conjunto con las reacciones en la capa de agua, en la capa de materia orgánica y en la capa de caliza (Vargas 2015).

La concentración inicial de hierro es 107.46 mg/L el cual se logra reducir hasta 2.87 mg/L y 2.51 mg/L en promedio, de acuerdo a los Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para Agua. D.S N° 002-2008-MINAM, para la categoría 3 (riego de

vegetales y bebidas de animales) la concentración para el hierro es 1 mg/L, lo cual nos indica que nuestro tratamiento no logra obtener un agua con los parámetros aceptables para hierro (anexo 8).

De acuerdo a los Límites Máximos Permisibles para la Descarga de Efluentes Líquidos de Actividad Minero -Metalúrgicas D.S N° 010-2010-MINAM, la concentración de hierro como máximo es 2 mg/L en cualquier momento, lo cual también es inferior a 2.87 mg/L y 2.51mg/L y nos indica que el tratamiento no logra obtener un agua con la concentración de hierro dentro de los límites máximos permisibles (anexo 9).

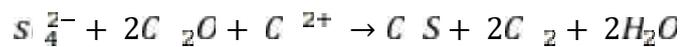
4.2.2. Tiempo de retención y composición del sustrato para la remoción de cobre.

En la figura 4.3 se observa los resultados del análisis de cobre durante el tratamiento experimental del drenaje ácido de mina.

Los sustratos utilizados en la presente investigación (S₁: 20% de estiércol de vaca predescompuesto y 80% de musgo y aserrín (1.1) y S₂: 80% de estiércol de vaca predescompuesto y 20% de musgo y aserrín (1:1)), mostraron alta efectividad en la remoción de cobre del drenaje ácido de mina (Fig. 4.3). Los porcentajes de remoción de cobre guardan relación directa con el tiempo de retención del DAM en cada uno de los sustratos, tal es así que al término de 48 horas de exposición del DAM a los sustratos S₁ y S₂ se ha logrado remover el 84.50% y 90.12% de cobre respectivamente. Entre las 0 y 12 horas se registró la máxima capacidad de remoción de cobre en ambos sustratos, para S₁ de 83.04% y S₂ de 65.79%. Posteriormente entre las 12 y 48 horas de exposición la tasa de remoción de cobre es menor, pero continúa a un ritmo relativamente constante.

Finalmente, a las 48 horas de exposición se constató que en el drenaje ácido de mina tan solo de 0.0997 mg/L y 0.0633 mg/L de cobre en solución según que haya tomado contacto con el sustrato S₁ y S₂ respectivamente.

Este fenómeno natural es similar al del hierro, es un proceso biológico de reducción con bacterias sulforeductoras, para la precipitación de los iones Cu²⁺ en forma de sulfuros se desarrolla según la siguiente ecuación:



Una vez que se forma el CuS una parte precipita por gravedad al sedimento y otra se adhiere a las hojas y tallos de la vegetación minimizando de esta manera la concentración de hierro total en el DAM tratado.

La concentración inicial de cobre es 0.64 mg/L, consiguiéndose reducir hasta 0.0997 mg/L y 0.0633 mg/L en promedio, de acuerdo a los Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para Agua. D.S N° 002-2008-MINAM, para la categoría 3 (riego de vegetales y bebidas de animales) la concentración de cobre es 0.2 mg/L, lo cual nos indica que nuestro tratamiento logra obtener un agua con los parámetros aceptables para la concentración de cobre (anexo 8).

De acuerdo a los Límites Máximos Permisibles para la Descarga de Efluentes Líquidos de Actividad Minero - Metalúrgicas D.S N° 010-2010-MINAM, la concentración de cobre como máximo es 0.5 mg/L en cualquier momento, y nuestras concentraciones obtenidas son 0.0997 mg/L y 0.0633 mg/L, lo cual nos indica que con el tratamiento se logra obtener agua con la concentración de cobre dentro de los límites máximos permisibles (anexo 9).

4.3. Contrastación de la hipótesis

4.3.1. Resultados obtenidos del tratamiento pasivo del drenaje ácido de mina

Tabla 4.1. Concentración de hierro en el drenaje ácido de mina sin tratamiento.

| Tiempo de Retención (h) | S1: 20% E.V. y 80% M.A. [Fe]: mg/L | | | S2: 80% E.V. y 20% M.A. [Fe]: mg/L | | |
|-------------------------|---------------------------------------|---------|---------|---------------------------------------|---------|---------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 0 | 107.434 | 107.574 | 107.374 | 108.690 | 106.670 | 106.970 |

Tabla 4.2. Concentración de cobre en el drenaje ácido de mina sin tratamiento.

| Tiempo de Retención (h) | S1: 20% E.V. y 80% M.A. [Cu]: mg/L | | | S2: 80% E.V. y 20% M.A. [Cu]: mg/L | | |
|-------------------------|---------------------------------------|-------|-------|---------------------------------------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 0 | 0.649 | 0.643 | 0.637 | 0.638 | 0.644 | 0.642 |

Tabla 4.3. Variación de las concentraciones promedio de hierro en función al tiempo de retención y tipo de sustrato en el DAM en el humedal artificial.

| Tiempo de Retención (h) | S1: 20% E.V. y 80% M.A. [Fe]: mg/L | | | S2: 80% E.V. y 20% M.A. [Fe]: mg/L | | |
|-------------------------|---------------------------------------|--------|--------|---------------------------------------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 12 | 11.712 | 11.600 | 11.580 | 9.970 | 10.076 | 10.122 |
| 24 | 6.826 | 6.732 | 6.628 | 9.970 | 9.950 | 9.908 |
| 36 | 4.778 | 4.954 | 4.822 | 3.678 | 3.612 | 3.578 |
| 48 | 2.880 | 2.866 | 2.870 | 2.520 | 2.492 | 2.528 |

Tabla 4.4. Variación de las concentraciones promedio de cobre en función al tiempo de retención y tipo de sustrato en el DAM en el humedal artificial.

| Tiempo de Retención (h) | S1: 20% E.V. y 80% M.A. | | | S2: 80% E.V. y 20% M.A. | | |
|-------------------------|-------------------------|-------|-------|-------------------------|-------|-------|
| | [Cu]: mg/L | | | [Cu]: mg/L | | |
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 12 | 0.107 | 0.105 | 0.115 | 0.246 | 0.210 | 0.202 |
| 24 | 0.105 | 0.103 | 0.103 | 0.190 | 0.170 | 0.200 |
| 36 | 0.105 | 0.101 | 0.101 | 0.110 | 0.092 | 0.082 |
| 48 | 0.103 | 0.097 | 0.099 | 0.076 | 0.056 | 0.058 |

4.3.2. Procesamiento estadístico

4.3.2.1. Análisis de varianza (ANOVA) de dos factores

Permite determinar si las medias de cada nivel o tratamiento son estadísticamente diferentes. Para su determinación se utilizó el software MINITAB 17.

4.3.2.2. Datos previos

a) Planteamiento de hipótesis

Hipótesis con respecto a los bloques (tiempos de retención):

Hipótesis nula (H_0): $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_4$

Los tiempos de retención no influyen sobre las concentraciones de hierro en el drenaje ácido de mina.

Hipótesis alterna (H_1): Al menos uno de los tiempos de retención influye sobre la concentración de hierro en el tratamiento del drenaje ácido de mina.

Hipótesis de tratamiento (composición del sustrato):

Hipótesis nula (H_0): $\mu_1 = \mu_2$

La composición del sustrato no influye sobre las concentraciones de hierro del drenaje ácido de mina.

Hipótesis alterna (H_1): Al menos uno de los tipos de composición del sustrato influye sobre la concentración de hierro en el tratamiento del drenaje ácido de mina.

Hipótesis de interacción (tiempo de retención por composición del sustrato):

Hipótesis nula (H_0): No existe interacción entre el tiempo de retención y la composición del sustrato sobre las concentraciones de hierro del drenaje ácido de mina.

Hipótesis alterna (H_1): Si hay interacción entre el tiempo de retención y la composición del sustrato sobre las concentraciones de hierro del drenaje ácido de mina

b) Nivel de significancia

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

4.3.2.3. Criterio de rechazo

Se rechaza la hipótesis nula (H_0) si $F_0 > F_C$, donde el F_0 es el F calculado y F_C es el F crítico ambos se obtienen a través del software Minitab 17, analizando los datos.

4.3.2.4. Análisis de varianza para la remoción de hierro

a) Presentación de datos

En la Tabla 4.5 se presentan los datos individuales de la remoción de hierro en la medida de porcentaje, que permiten realizar el análisis de varianza respectivo.

Tabla 4.5. Remoción de hierro del DAM en función al tiempo de retención y el tipo de sustrato en el humedal artificial.

| Tiempo de Retención (h) | S1: 20% E.V. y 80% M.A. [Fe]: mg/L | | | S2: 80% E.V. y 20% M.A. [Fe]: mg/L | | |
|-------------------------|------------------------------------|---------|---------|------------------------------------|---------|---------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 12 | 89.0984 | 89.2167 | 89.2153 | 90.8271 | 90.5540 | 90.5375 |
| 24 | 93.6463 | 93.7420 | 93.8272 | 90.8271 | 90.6722 | 90.7376 |
| 36 | 95.5526 | 95.3948 | 95.5092 | 96.6161 | 96.6139 | 96.6551 |
| 48 | 97.3193 | 97.3358 | 97.3271 | 97.6815 | 97.6638 | 97.6367 |

Tabla 4.6. Resumen del análisis de varianza para la remoción de hierro.

| Origen de las variaciones | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Promedio de los cuadrados | F ₀ | Probabilidad = 0.05 | Valor crítico para F _C |
|---------------------------|-------------------|--------------------|---------------------------|----------------|---------------------|-----------------------------------|
| Composición del sustrato | 0.0011 | 1 | 0.0011 | 0.1651 | 0.6899 | 4.4140 |
| Tiempo de Retención | 217.5025 | 3 | 72.5008 | 10930.8475 | 0.0000 | 3.1600 |
| Interacción | 18.7699 | 3 | 6.2566 | 943.3018 | 0.0000 | 3.1600 |
| Error | 0.1061 | 16 | 0.0066 | | | |
| Total | 236.3796 | 23 | | | | |

b) Decisión

Bloques (tiempos de retención):

Con un nivel de significancia de 5% se observa que el $F_0 = 10930.8475$ obtenido mediante el uso del software Minitab 17 para los datos de remoción de hierro es mayor que el $F_C = 3.1600$, rechazando de este modo la hipótesis nula. Esto indica que el tiempo de retención influye significativamente en la remoción de hierro (tabla 4.6).

Columnas (composición del sustrato):

Con un nivel de significancia de 5% se observa que el $F_0 = 0.1651$ obtenido con los datos de la tabla 4.6, es menor que el $F_C = 4.4140$, aceptando de este modo la hipótesis nula, lo cual indica que la composición del sustrato no afecta significativamente en la remoción de hierro.

Hipótesis de interacción (tiempo de retención por composición del sustrato):

Con un nivel de significancia de 5% se observa que el $F_0 = 943.3018$ obtenido con los datos de la tabla 5.7, es mayor que el $F_C = 3.16$, rechazando de este modo la hipótesis nula, lo cual indica que existe una interacción entre los tiempos de retención y la composición del sustrato sobre la remoción de hierro.

Por lo tanto, concluimos que el tiempo de retención influye significativamente sobre la remoción de hierro, sin embargo la composición del sustrato no influye sobre la remoción de hierro. Además, se puede concluir que la mejor combinación

de tiempo por la composición del sustrato de acuerdo a la estadística es de 48 horas y el 80% de estiércol de vaca predescompuesto y 20% de musgo y aserrín (1:1).

4.3.2.5. Análisis de varianza (ANOVA) para la remoción de cobre

a) Presentación de datos

En la Tabla 4.7 se presentan los datos individuales de la remoción de cobre en la medida de porcentaje, que permiten realizar el análisis de varianza respectivo.

Tabla 4.7. Remoción de cobre del DAM en función al tiempo de retención y el tipo de sustrato en el humedal artificial.

| Tiempo de Retención (h) | S1: 20% E.V. y 80% M.A. [Cu]: mg/L | | | S2: 80% E.V. y 20% M.A. [Cu]: mg/L | | |
|-------------------------|---------------------------------------|---------|---------|---------------------------------------|---------|---------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 12 | 83.5131 | 83.6703 | 81.9466 | 61.4420 | 67.3913 | 68.5358 |
| 24 | 83.8213 | 83.9813 | 83.8305 | 70.2194 | 73.6025 | 68.8474 |
| 36 | 83.8213 | 84.2924 | 84.1444 | 82.7586 | 85.7143 | 87.2274 |
| 48 | 84.1294 | 84.9145 | 84.4584 | 88.0878 | 91.3043 | 90.9657 |

Tabla 4.8. Resumen del análisis de varianza para la remoción de cobre.

| Origen de las variaciones | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Promedio de los cuadrados | F ₀ | Probabilidad = 0.05 | Valor crítico para F _C |
|---------------------------|-------------------|--------------------|---------------------------|----------------|---------------------|-----------------------------------|
| Composición del sustrato | 206.665 | 1 | 206.665 | 55.270 | 0.000 | 4.494 |
| Tiempo de retención | 657.698 | 3 | 219.233 | 58.631 | 0.000 | 3.239 |
| Interacción | 542.222 | 3 | 180.741 | 48.337 | 0.000 | 3.239 |
| Error | 59.827 | 16 | 3.739 | | | |
| Total | 1466.413 | 23 | | | | |

b) Decisión

Bloques (tiempos de retención):

Con un nivel de significancia de 5% se observa que el F_0 es 58.631 obtenido mediante el uso del software Minitab 17 para los datos de remoción de cobre es mayor que el $F_C = 3.239$, rechazando de este modo la hipótesis nula. Esto indica que el tiempo de retención influye significativamente en la remoción de cobre (tabla 4.8).

Columnas (composición del sustrato):

Con un nivel de significancia de 5% se observa que el F_0 es 55.270 obtenido con los datos de la tabla 4.8, es mayor que el $F_C = 4.494$, rechazando de este modo la hipótesis nula, lo cual indica que la composición del sustrato afecta significativamente en la remoción de cobre.

Hipótesis de interacción (tiempo de retención por composición del sustrato):

Con un nivel de significancia de 5% se observa que el $F_0 = 48.337$ obtenido con los datos de la tabla 4.8, es mayor que el $F_C = 3.239$, rechazando de este modo la hipótesis nula, lo cual indica que existe una interacción entre los tiempos de retención y la composición del sustrato sobre la remoción de cobre.

Por lo tanto, concluimos que el tiempo de retención y la composición del sustrato influyen significativamente sobre la remoción de cobre. Además, se puede concluir que la mejor combinación de tiempo de retención y la composición del sustrato es de 48 horas con el tipo de sustrato S_2 (80% de estiércol de vaca predescompuesto y 20% de musgo y aserrín (1:1)).

4.3.2.6. Decisión de las pruebas de intervalos múltiples de Duncan.

En el apéndice II, se observa que existen diferencias significativas entre todas las parejas de medias tanto para el tiempo de retención como para la composición de sustrato sobre la remoción de hierro y cobre, excepto entre la pareja de medios de los tratamientos 36h - 48 h, para el tiempo de retención y composición de sustrato (80% de estiércol de vaca predescompuesto con 20% de musgo y aserrín (1:1)), sobre la remoción de hierro; y entre la pareja de medios de tratamiento 12h – 48h, 12h - 36h, 12h – 24 h, 24h – 48h, 24h – 36h, 36h – 48h, del tiempo de retención y composición de sustrato (20% de estiércol de vaca redescompuesto con 80% de musgo y aserrín (1:1), sobre la remoción de cobre.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

- 5.1.1. Experimentalmente y estadísticamente el tiempo de retención y la composición del sustrato influyen significativamente sobre la remoción de hierro y cobre en el tratamiento de drenaje ácido de mina en humedales artificiales.
- 5.1.2. El mejor tiempo de retención del drenaje ácido de mina en humedal artificial para la remoción de hierro y cobre es 48 horas, obteniéndose una remoción para hierro de 97.33% y 97.66% para ambos tipos de sustratos; en cambio la remoción para cobre en ambos tipos de sustratos fue de 84.50% y 90.12%.
- 5.1.3. La mejor composición del sustrato para la remoción de hierro y cobre en humedales artificiales es el 80% de estiércol de vaca predescompuesto con 20% de musgo y aserrín (1:1) con el que se obtiene una remoción de 97.66% de hierro, en el que disminuye la concentración de 107.46 mg/L a 2.51 mg/L; y la remoción de cobre de 90.12%, en el que disminuye la concentración de 0.64 mg/L a 0.063 mg/L.
- 5.1.4. Estadísticamente, la mejor interacción que influye en la remoción de hierro y cobre son tiempo y composición del sustrato (48 horas y 80% de estiércol de vaca predescompuesto y 20% de musgo y aserrín (1:1), respectivamente).

5.2. Recomendaciones

- 5.2.1. Al ser este tipo de tratamiento de reciente desarrollo aplicado al tratamiento de drenaje ácido de mina y no existir aún consenso sobre su diseño óptimo del sistema, se debiera profundizar en el estudio de los mismos.
- 5.2.2. Que el presente informe sirva para estudiar otras sustancias contaminantes presentes en el drenaje ácido de mina y evaluar la eficiencia de remoción del sistema de tratamiento para otros metales.
- 5.2.3.
- 5.2.4. Realizar el análisis de los iones sulfatos generado por la presencia de la materia orgánica los cuales provienen de las bacterias sulfato reductoras a fin de determinar las concentraciones y conseguir mejores eficiencias que las obtenidas en la presente tesis.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Albarrán, E; Camerino, B; Guzmán, M. 2006. Desarrollo de un sistema biológico para remover cobre de drenaje ácido de minas. Proyecto Iztapalapa. MX. Universidad Autónoma Metropolitana. 59 p.

APHA-AWWA-WEF. 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th Edition. New York, US, 4-90 a 4-94, method 4500-H⁺.

Balta, J. 2011. Pasivos Ambientales en Perú: Bombas de tiempo de las que nadie se hace responsable. CIPER. Santiago, CL, nov. 17. p 7-9.

Bros, T. 2006. Utilización de los sistemas pasivos para mejorar la calidad de las aguas en lagos mineros. Tesis. Dr. Oviedo. ES. Universidad de Oviedo. 230p.

Colin, B. 2011. Química Ambiental. 2 ed. ES. Reverté, S.A. 648p.

Delgadillo, O; Camacho, A; Pérez, L; Andrade, M. 2010. Depuración de aguas residuales por medio de humedales artificiales. GOV-AGUA, ISBN: 978-99954 – 766 – 2 - 5. Cochabamba. BO. Universidad Nacional de San Simón. p. 50- 52.

EPA (U.S. Environmental Protection Agency). 1993. Guía para el diseño y construcción de un humedal construido con flujos subsuperficiales. (en línea) consultados el 11 de ago. 2014. Disponible en http://www.epa.gov/owow/wetlads/pdf/Design_guia1993.pdf

Farfán, G. 2012. Influencia del tiempo de retención del drenaje ácido de mina sobre la concentración de hierro total y sólidos suspendidos. Tesis. Mg Sc. Trujillo. PE. Universidad Nacional de Trujillo. 87p.

Gamonal, P. 2001. Tratamiento de drenaje ácido de mina en humedales construidos. PE. SEDAPAL. 2,1.10. 16 p.

IMCL-LIMEISA. 2005. Alternative options for passive treatment systems of acid coal mine drainage. EPM-IST- ECSC Agreement n° 7220- AF/ 015. (en línea). Consultado el 16 de ago. 2014. Disponible en <http://es.scribd.com/doc/91255519/Ciclo-Hierro-Ambientes-Organicos#download>.

Lara, J. 1999. Depuración de aguas residuales municipales con humedales artificiales. Tesis Mg. Sc. Barcelona. ES. Universidad Politécnica de Cataluña. 122 p.

Leyva, R; Sánchez, M; Hernández, M; Guerrero, R. 2001. Remoción de metales pesados de solución acuosa por medio de *Clinoptilolitas* naturales. Revista internacional de contaminación ambiental, 17(3): 129- 136.

López, E; Aduvire, O; Baretino, D. 2002. Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: estado actual y perspectivas de futuro. Boletín Geológico y Minero, 113 (1): 3-21 p.

Llagas, E; Guadalupe, E. 2006. Diseño de humedales artificiales para el tratamiento de aguas residuales en la UNMSM. Revista del Instituto de Investigaciones FIGMMG, 15 (17): 85 – 96. MISSN: 1561-0888.

Marín, J; Correa, J. 2010. Evaluación de la remoción de contaminantes en aguas residuales en humedales artificiales utilizando *la Guadua angustifolia Kunth*. Tesis. Pereira. CO. Universidad Tecnológica de Pereira. 100 p. (en línea). Consultado el 06 de ene. del 2015. Disponible en <http://repositorio.utp.edu.co/dspace/bitstream/11059/1801/1/6283M337.pdf>

Metcalf, E. 1995. Ingeniería de aguas residuales, tratamiento, vertido y reutilización. Vol. I. 3 ed. ES. McGraw-Hill/ Interamericana S.A. 1819 p.

Morales, P. 2005. Digestión anaerobia de plantas de tratamiento de aguas y su aprovechamiento. Tesis. Puebla. MX. Universidad de las Américas. p. 21.

Nemerow, N. 1977. Aguas residuales industriales. Teorías, aplicaciones, tratamiento. Madrid. ES. Herman Blume. 847p.

Nina, B. 2006. Tratamiento de aguas ácidas de mina por humedales artificiales. Tesis. Oruro. BO. Universidad Técnica de Oruro. 117p.

Nina, M. 2008. Evaluación de métodos químicos y biogénico para el tratamiento de drenaje ácido de mina a escala de laboratorio. Tesis Mg. Sc. Lima. PE. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. 105 p.

PE (Perú ecológico). 2007. Totorá (*Scirpus californicus*). Uso sostenible de un recurso natural. (en línea). Consultado el 10 de ene. 2015. Disponible en http://www.peruecológico.com.pe/flo_totorá_2.htm.

Ruiz, V; Gonzales, M; Barrera, J; Moeller, G; Ramírez, E; Durán, M. 2010. Remoción de Cd y Zn de una corriente acuosa de una empresa minera usando humedales artificiales. Tecnología, Ciencia y Educación (IMIQ), 25(1): 27-34. ISSN: 0186-6036, MX. 9 p.

Schrauf, T; Smith, M. 2005. Humedales de tratamiento de drenaje de mina. Revista minera. p5.

Spiro, T; Stigliani, W. 2004. Química medioambiental. 2 ed. Madrid. ES. Pearson Prentice Hall. 638 p.

Sotomayor, A. 2009. Tecnología de humedales en el tratamiento de aguas ácidas de mina. ES. IMAITEC. 4 p.

Tchobanoglous, G. 1994. Ingeniería de aguas residuales, tratamiento, vertido y reutilización. 3 ed. ES. s.e. 1423 p.

Younger, P. 1998. Tratamiento de aguas de minas abandonadas en Gran Bretaña. En reunión científico- Técnica sobre el agua en el cierre de minas. E.T.S. Ingenieros de Minas. Oviedo. ES. Universidad de Oviedo.

Vargas, C. 2015. Manual de Tratamientos de Efluentes Minero – Metalúrgicos. Consultor. INTERCADE. 284p.

Villarroel, C. 2005. Tratamiento terciario del efluente de la planta de tratamiento de aguas residuales el Cortijo para uso agrícola para humedales construidos de flujo superficial. Tesis Mg. Sc. Trujillo. PE. Universidad Nacional de Trujillo. 52 p.

Villaseñor, J. 2002. Procesos tecnológicos en el tratamiento de aguas (en línea). España. UCLM (cursos de postgrado). Consultado el 19 de ago. 2014. Disponible en: <http://www.uclm.es/profesorado/jvillasenor/esp/master.asp>.

APÉNDICE

APÉNDICE I

PROTOCOLO PARA EL ANÁLISIS DE HIERRO Y COBRE EN MUESTRAS DE AGUA POR ABSORCIÓN ATÓMICA

I.1 Fundamentación

El creciente desarrollo económico de la ciudad de Cajamarca, involucra un conjunto de actividades como la minería, lo cual ha traído como consecuencia el vertido de metales a los ríos y por tanto la alteración de la calidad del agua. Los ríos abastecen con agua a las plantas de tratamiento de agua potable y en algunos caseríos los pobladores utilizan directamente el agua de los ríos para su consumo.

Surge entonces la necesidad de proponer alternativas para el tratamiento del agua tras un exhaustivo estudio y análisis de los distintos métodos diseñados para detectar la presencia de metales en los cuerpos de agua.

Como resultado de las recientes investigaciones y la oferta de nuevas técnicas de análisis de muestras de agua para el estudio de la contaminación del medio acuático con metales pesados, los métodos tradicionales, también llamados métodos volumétricos y gravimétricos, han sido complementados con las técnicas instrumentales a fin de darles mayor confiabilidad, rapidez y economía. Específicamente, para el caso de metales como el hierro y cobre, la literatura reporta métodos tradicionales de análisis; sin embargo, no se dispone de un método de análisis instrumental y menos de un protocolo confiable para detectar su presencia a través de espectrofotometría de absorción atómica, lo cual constituye el sustento de la presente propuesta.

I.2 Objetivo

Proponer una metodología de análisis para hierro y cobre en muestras de agua por espectrofotometría de absorción atómica.

I.3 Metodología para determinar la concentración de hierro y cobre en agua

I.3.1 Muestreo de agua para análisis de hierro y cobre

El valor de la determinación depende en gran parte del cuidado que se tenga al obtener la muestra representativa.

- Los recipientes de vidrio de 500 mL de capacidad, para recoger las muestras de agua, deben ser lavados con una solución ácido (HNO_3 , al 1%) y enjuagados con agua destilada; debidamente rotulados.
- Antes de tomar una muestra debe tenerse en cuenta que el contenido de hierro puede variar en concentración, por lo que se recomienda un muestreo integrado, obtenidas por mezcla y homogenización de muestras simples recogidas en puntos diferentes y simultáneos.
- El muestreo se realiza a una profundidad de 15 cm, ya que la película de agua en el humedal artificial es de 30 cm.
- Con la jeringa de 100 mL, sacar las muestras de diferentes puntos hacia el frasco de 500 mL, finalmente homogenizar la solución.

I.3.2 Conservación de Muestras

- Cuando se preserve una muestra debe tenerse especial cuidado, ya que el hierro coloidal se adhiere al frasco de la muestra, especialmente en frascos de plástico, por lo que se recomienda un frasco de vidrio.
- Para una correcta determinación de hierro total, debe usarse un recipiente separado para tomar la muestra. Esta muestra debe tratarse con ácido HNO₃, llevando a pH < 2 al momento de la recolección para prevenir el depósito en las paredes del recipiente, o antes de tomar la alícuota para el análisis del hierro total, para disolver el depósito coloidal de las paredes del recipiente. La muestra preservada durará hasta seis meses.
- Conservar la muestra de agua acidulada a 4°C.

I.3.3 Tratamiento de muestra

Se hace con el objetivo de destruir la materia orgánica para poder obtener el analito de interés libre de cualquier interferencia.

Varias técnicas instrumentales requieren que las muestras tengan un trato adecuado a niveles de trazas porque la variación de la concentración es muy ancha por lo que se presenta un método de acercamiento de análisis a niveles de concentración altos > 1.0 mg/L y otro a niveles de trazas 0.1 mg/L del analito de interés.

I.3.4 Propuesta de análisis de hierro y cobre

Para el tratamiento de la muestra se sigue los siguientes pasos:

- Homogenizar la muestra en el frasco conservado, medir 50 mL de muestra de agua y colocar en un matraz de 250 mL.
- Añadir 5 mL de HNO₃ y perlas de ebullición.
- Llevar a digestión lenta y evaporar hasta 1/5 del volumen (10 o 20 mL), si es necesario continúe agregando HNO₃ para completar la digestión.
- No dejar que la muestra se seque durante la digestión.
- Terminada la digestión, dejar enfriar hasta temperatura ambiente.
- Agregar 5 mL de HCl de 1: 1 y llevar hasta la primera ebullición.
- Dejar enfriar Con agua destilada lavar las paredes del matraz.
- Transferir a un matraz volumétrico de 100 mL.
- Aforar con agua destilada y homogenizar cuidadosamente.
- Analizar por absorción atómica.

I.3.5 Método de preparación de patrones para la curva de calibración del equipo de absorción atómica para Cu y Fe

- **Blanco**
En un matraz vacío y limpio de 150 mL, seguir el procedimiento de la muestra.
- **Patrones**
Para cada elemento preparar fioles limpios y secos de 200 mL.

HIERRO (Fe):

Solución base de 100 ppm. – Tomar una alícuota de 20 mL de la solución de 1000 ppm y aforar a 200 mL.

Solución de 5 ppm.- Tomar una alícuota de 10 mL de solución de 100 ppm y aforar a 200 mL.

Solución de 10 ppm.- Tomar una alícuota de 20 mL de solución de 100 ppm y aforar a 200 mL.

Solución de 20 ppm.- Tomar una alícuota de 20 mL de la solución de 100 ppm y aforar a 100 mL.

- Condiciones de operación:

Longitud de onda = 248.3 nm.

Slit = 0.2.

Corriente de lámpara = 15 mA.

Llama = aire – acetileno.

Mechero cruzado = 45°.

COBRE (Cu):

Solución base de 100 ppm. – Tomar una alícuota de 20 mL de la solución de 1000 ppm y aforar a 200 mL.

Solución de 2.5 ppm.- Tomar una alícuota de 5 mL de solución de 100 ppm y aforar a 200 mL.

Solución de 5 ppm.- Tomar una alícuota de 10 mL de solución de 100 ppm y aforar a 200 mL.

- **Condiciones de operación:**

Longitud de onda = 324.8 nm.

Slit = 0.7.

Corriente de lámpara = 10 mA.

Llama = aire – acetileno.

Mechero recto.

I.3.6 Optimización del equipo de Absorción Atómica Agilent Technologies 240

FS

- Prender el equipo.
- Activar la PC y abrir la hoja de trabajo.
- En la pestaña análisis se presenta la hoja de trabajo.
- En el ícono *optimizar* dar click izquierdo y comprobar el elemento deseado y activar.
- Activada la lámpara debe estar aproximadamente 5 minutos de calentamiento, para alcance la estabilidad deseada.
- Alinear la lámpara con las dos perillas para maximizar la energía.
- En la ventana de optimización dar click izquierdo en el ícono *optimizar lámparas*, cuando la barra de energía esté llena en el ícono *ajuste escala*, una vez ganado la máxima absorbancia clic en *ajuste de señal*.
- Presionar en el ícono *cero instrumentales* hasta que la absorbancia sea 0.000, mantener la ventana abierta para optimizar el equipo.

I.3.7 Calibración del equipo de Absorción Atómica Agilent Technologies 240

FS

Los patrones de la curva de calibración se preparan a partir de las disoluciones

Stock y/o Intermedia:

- Se coloca la lámpara del elemento correspondiente y se optimiza para empezar el calibrado.
- Dar click en el ícono *empezar*, y el equipo de absorción atómica automáticamente comenzará la calibración con los patrones preestablecidos por el analista.
- El software te pide ingresar el *blanco* y dar click izquierdo en *aceptar*.
- El software te pide ingrese el *patrón 1* y click en aceptar.
- Nuevamente el software te pide ingrese el *patrón 2* y click en *aceptar*.
- Finalmente, el equipo está calibrado para la lectura de las muestras de agua.

I.3.8 Lectura de hierro y cobre por absorción atómica

- Con el equipo calibrado, el software te pide que ingreses la muestra desconocida para su respectiva lectura.
- La lectura se hace por separado tanto para el hierro y para el cobre ya que cada elemento tiene distintos parámetros instrumentales.
-

I.3.9 Presentación de resultados

El software te muestra los resultados de la muestra aspirada sin considerar las diluciones ni los blancos en ppm o mg/L por lo que se tiene realizar cálculos posteriores utilizando la fórmula.

- **Concentración de Fe y Cu**

$$\frac{m}{L} [M] = (L - B) * d$$

Donde:

mg/L [M] = concentración de hierro y/o cobre expresada en mg por litro.

L = lectura de la muestra en mg/L.

Bk = Lectura del blanco reactivo sometido al mismo proceso.

d = Factor de dilución o concentración.

- **Ejemplo de Cálculo**

Análisis de Fe en una muestra de agua.

L = 5.043 mg/L, (lectura)

d = 100/ 50 = 2

Bk = 0.010 mg/L

$$\frac{m}{L} [F] = (5.043 - 0.010) * 2$$

$$[F] = 10.066 \text{ } \frac{m}{L}$$

APÉNDICE II

II.1. Pruebas de intervalos múltiples de Duncan

Este tratamiento permite detectar diferencias significativas entre parejas de medias.

II.1.1. Cálculos de la prueba Duncan para los resultados de tiempo de retención y composición de sustrato: 20% E.V.+80% M.A. sobre la remoción de hierro.

A. Ordenación ascendente de medias

$$Y_4 = 89.1768, Y_3 = 93.7385, Y_2 = 95.5295, Y_1 = 97.3274$$

B. Cálculo del error estándar de cada promedio

$$S_y = \sqrt{\frac{MS_E}{n}}$$

$$S_y = \sqrt{\frac{0.0066}{3}}$$

$$S_y = 0.0469$$

C. Obtención de los rangos significativos

$$\text{Rango significativo} = r(p, f)$$

Donde:

$$= 0.05$$

$$p = 2, 3, 4.$$

$$f = N - a = 12 - 4 = 8$$

Luego se interpola los valores del cuadro de datos de los rangos significativos para la prueba del rango múltiple de Duncan (Anexo 16), obteniéndose:

$$r_{0.05}(2, 8) = 3.26$$

$$r_{0.05}(4, 8) = 3.47$$

$$r_{0.05}(3, 8) = 3.39$$

D. Cálculo de los intervalos mínimos significativos

$$R_p = S_y * r(p, f)$$

$$R_2 = 0.0469 * 3.26 = 0.1529$$

$$R_4 = 0.0469 * 3.47 = 0.1627$$

$$R_3 = 0.0469 * 3.39 = 0.1590$$

E. Comparación de las diferencias de medias

$$Y_1 - Y_4 = 97.3274 - 89.1768 = 8.1506 > 0.1627$$

$$Y_1 - Y_3 = 97.3274 - 93.7385 = 3.5889 > 0.1590$$

$$Y_1 - Y_2 = 97.3274 - 95.5295 = 1.7979 > 0.1529$$

$$Y_2 - Y_4 = 95.5295 - 89.1768 = 6.3527 > 0.1590$$

$$Y_2 - Y_3 = 95.5295 - 93.7385 = 1.7910 > 0.1529$$

$$Y_3 - Y_4 = 93.7385 - 89.1768 = 4.5617 > 0.1529$$

II.1.2. Cálculos de la prueba Duncan para los resultados de tiempo de retención y composición de sustrato: 80% E.V.+20% M.A. sobre la remoción de hierro.

A. Ordenación ascendente de medias

$$Y_4 = 90.6406, Y_3 = 90.7461, Y_2 = 96.6283, Y_1 = 97.6608$$

B. Calculo del error estándar de cada promedio

$$S_y = \sqrt{\frac{0.0066}{3}}$$

$$S_y = 0.0469$$

C. Obtención de los rangos significativos

$$\text{Rango significativo} = r(p, f)$$

Donde:

$$= 0.05$$

$$p = 2, 3, 4.$$

$$f = N - a = 12 - 4 = 8$$

Luego se interpola los valores del cuadro de datos de los rangos significativos para la prueba del rango múltiple de Duncan (Anexo 16), obteniéndose:

$$r_{0.05}(2, 8) = 3.26$$

$$r_{0.05}(4, 8) = 3.47$$

$$r_{0.05}(3, 8) = 3.39$$

D. Cálculo de los intervalos mínimos significativos

$$R_p = S_y * r(p, f)$$

$$R_2 = 0.0469 * 3.26 = 0.1529$$

$$R_4 = 0.0469 * 3.47 = 0.1627$$

$$R_3 = 0.0469 * 3.39 = 0.1590$$

E. Comparación de las diferencias de medias

$$Y_1 - Y_4 = 97.6608 - 90.6406 = 7.0202 > 0.1627$$

$$Y_1 - Y_3 = 97.6608 - 90.7461 = 6.9147 > 0.1590$$

$$Y_1 - Y_2 = 97.6608 - 96.6283 = 1.0325 > 0.1529$$

$$Y_2 - Y_4 = 96.6283 - 90.6406 = 5.9877 > 0.1590$$

$$Y_2 - Y_3 = 96.6283 - 90.7461 = 5.8822 > 0.1529$$

$$Y_3 - Y_4 = 90.7461 - 90.6406 = 0.1055 < 0.1529$$

II.1.3. Cálculos de la prueba Duncan para los resultados de tiempo de retención y composición de sustrato: 20% E.V.+80% M.A. sobre la remoción de cobre.

A. Ordenación ascendente de medias

$$Y_4 = 83.0433, Y_3 = 83.8777, Y_2 = 84.0860, Y_1 = 84.5008$$

B. Calculo del error estándar de cada promedio

$$S_y = \sqrt{\frac{MS_E}{n}}$$

$$S_y = \sqrt{\frac{3.739}{3}}$$

$$S_y = 1.1164$$

C. Obtención de los rangos significativos

$$\text{Rango significativo} = r(p, f)$$

Donde:

$$= 0.05$$

$$p = 2, 3, 4.$$

$$f = N - a = 12 - 4 = 8$$

Luego se interpola los valores del cuadro de datos de los rangos significativos para la prueba del rango múltiple de Duncan (Anexo 16), obteniéndose:

$$r_{0.05}(2, 8) = 3.26$$

$$r_{0.05}(4, 8) = 3.47$$

$$r_{0.05}(3, 8) = 3.39$$

D. Cálculo de los intervalos mínimos significativos

$$R_p = S_y * r(p, f)$$

$$R_2 = 1.1164 * 3.26 = 3.6395$$

$$R_4 = 1.1164 * 3.47 = 3.8739$$

$$R_3 = 1.1164 * 3.39 = 3.7846$$

E. Comparación de las diferencias de medias

$$Y_1 - Y_4 = 84.5008 - 83.0433 = 1.4575 < 3.8739$$

$$Y_1 - Y_3 = 84.5008 - 83.8777 = 0.6231 < 3.7846$$

$$Y_1 - Y_2 = 84.5008 - 84.0860 = 0.4148 < 3.6395$$

$$Y_2 - Y_4 = 84.0860 - 83.0433 = 1.0427 < 3.7846$$

$$Y_2 - Y_3 = 84.0860 - 83.8777 = 0.2083 < 3.6395$$

$$Y_3 - Y_4 = 83.8777 - 83.0433 = 0.8344 < 3.6395$$

II.1.4. Cálculos de la prueba Duncan para los resultados de tiempo de retención y composición de sustrato: 80% E.V.+20% M.A. sobre la remoción de cobre.

A. Ordenación ascendente de medias

$$Y_4 = 65.7897, Y_3 = 70.8898, Y_2 = 85.2334, Y_1 = 90.1193$$

B. Calculo del error estándar de cada promedio

$$S_y = \sqrt{\frac{MS_E}{n}}$$

$$S_y = \sqrt{\frac{3.739}{3}}$$

$$S_y = 1.1164$$

C. Obtención de los rangos significativos

$$\text{Rango significativo} = r(p, f)$$

Donde:

$$= 0.05$$

$$p = 2, 3, 4.$$

$$f = N - a = 12 - 4 = 8$$

Luego se interpola los valores del cuadro de datos de los rangos significativos para la prueba del rango múltiple de Duncan (Anexo 16), obteniéndose:

$$r_{0.05}(2, 8) = 3.26$$

$$r_{0.05}(4, 8) = 3.47$$

$$r_{0.05}(3, 8) = 3.39$$

D. Cálculo de los intervalos mínimos significativos

$$R_p = S_y * r(p, f)$$

$$R_2 = 1.1164 * 3.26 = 3.6395$$

$$R_4 = 1.1164 * 3.47 = 3.8739$$

$$R_3 = 1.1164 * 3.39 = 3.7846$$

E. Comparación de las diferencias de medias

$$Y_1 - Y_4 = 90.1193 - 65.7897 = 24.3296 > 3.8739$$

$$Y_1 - Y_3 = 90.1193 - 70.8898 = 19.2295 > 3.7846$$

$$Y_1 - Y_2 = 90.1193 - 85.2334 = 4.8859 > 3.6395$$

$$Y_2 - Y_4 = 85.2334 - 65.7897 = 19.4437 > 3.7846$$

$$Y_2 - Y_3 = 85.2334 - 70.8898 = 14.3436 > 3.6395$$

$$Y_3 - Y_4 = 70.8898 - 65.7897 = 5.1001 > 3.6395$$

II.2. Decisión

Se observa que existe diferencia significativa entre todas las parejas de medias tanto para el tiempo de retención como para la composición de sustrato sobre la remoción de hierro y cobre, excepto entre la pareja de medios de los tratamientos 3-4, para el tiempo de retención y composición de sustrato: 80% E.V.+20% M.A. sobre la remoción de hierro; y entre la pareja de medios de tratamiento 1-4, 1-3, 1-2, 2-4, 2-3, 3-4, del tiempo de retención y composición de sustrato: 20% E.V.+80% M.A. sobre la remoción de cobre.

ANEXOS

Anexo 1: Formato para rotulación de muestras

| IDENTIFICACIÓN DE LAS MUESTRAS DE DAM PARA LOS SISTEMAS DE TRATAMIENTO | |
|---|--|
| FACTORES: | |
| TIEMPO: | |
| COMPOSICIÓN DEL SUSTRATO: | |
| FECHA Y HORA DE MUESTREO:..... | |
| pH:..... | |
| CONSERVACIÓN:..... | |
| OBSERVACIONES:..... | |
| | |
| | |
| | |

Anexo 2: Formato para registro de pH para las diferentes composiciones de sustrato.

| Clave | Composición del Sustrato: _____ | | | |
|------------------------|---------------------------------|--------|----|----------------|
| | Fecha | Tiempo | pH | Potencial (mV) |
| t0 | 21/08/2014 | 0 | | |
| t1 | 21/08/2014 | 12 | | |
| t2 | 22/08/2014 | 24 | | |
| t3 | 22/08/2014 | 36 | | |
| t4 | 23/08/2014 | 48 | | |
| t5 | 23/08/2014 | 60 | | |
| t6 | 24/08/2014 | 72 | | |
| t7 | 24/08/2014 | 84 | | |
| t8 | 25/08/2014 | 96 | | |
| t9 | 25/08/2014 | 108 | | |
| t10 | 26/08/2014 | 120 | | |
| t11 | 26/08/2014 | 132 | | |
| t12 | 27/08/2014 | 144 | | |
| t13 | 27/08/2014 | 156 | | |
| t14 | 28/08/2014 | 168 | | |
| t15 | 28/08/2014 | 180 | | |
| Sin Tratamiento (S.T.) | | | | |
| Blanco | | | | |
| pH(4) | | | | |

Anexo 3: Resultados de pH para los diferentes tiempos de retención y composiciones de sustrato.

| Composición | S1: 20% M.O. + 80% M.V. | S2: 80% M.O. + 20% M.V. |
|--------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Tiempo | pH | pH |
| 0 | 2.61 | 2.61 |
| 12 | 5.40 | 6.09 |
| 24 | 6.30 | 6.53 |
| 36 | 6.80 | 7.14 |
| 48 | 7.01 | 7.06 |
| 60 | 7.13 | 7.07 |
| 72 | 7.13 | 7.12 |
| 84 | 7.20 | 7.24 |
| 96 | 7.23 | 7.90 |

Anexo 4: Resultados de las concentraciones de hierro en los diferentes sistemas de tratamiento.

| Clave | S1: 20% M.O. y 80% M.V. | | | | | Desviación estándar | S2: 80% M.O. y 20% M.V. | | | | Desviación estándar |
|--------|-------------------------|---------|---------|-----------|------------|---------------------|-------------------------|-----------|---------|---------|---------------------|
| | [Fe]: mg/L | | | mg/L [Fe] | [Fe]: mg/L | | | mg/L [Fe] | | | |
| | 1 | 2 | 3 | | 1 | | 2 | | 3 | | |
| t0 | 0 | 107.434 | 107.574 | 107.374 | 107.461 | 0.1026 | 108.690 | 106.730 | 106.970 | 107.463 | 1.069 |
| t1 | 12 | 11.712 | 11.600 | 11.580 | 11.631 | 0.0711 | 9.970 | 10.076 | 10.122 | 10.056 | 0.080 |
| t2 | 24 | 6.826 | 6.732 | 6.628 | 6.729 | 0.0990 | 9.970 | 9.950 | 9.908 | 9.943 | 0.032 |
| t3 | 36 | 4.778 | 4.954 | 4.822 | 4.804 | 0.0916 | 3.678 | 3.612 | 3.578 | 3.623 | 0.051 |
| t4 | 48 | 2.880 | 2.866 | 2.870 | 2.872 | 0.0072 | 2.520 | 2.492 | 2.528 | 2.513 | 0.019 |
| S.T.* | | 107.434 | 107.394 | 107.554 | 107.461 | 0.0833 | 107.450 | 107.410 | 107.570 | 107.48 | 0.083 |
| M.R.** | | 10.241 | 10.241 | 10.241 | 10.215 | 0.0000 | 9.996 | 9.996 | 9.996 | 9.986 | 0.000 |
| Bk*** | | 0.026 | 0.026 | 0.026 | 0.000 | 0.0000 | 0.010 | 0.010 | 0.010 | 0.000 | 0.000 |

* Concentración de cobre sin tratamiento durante todas las etapas de la investigación

** Concentración de la muestra de referencia que garantiza la eficiencia de la metodología de análisis con un valor teórico de 10 mg/L.

*** Muestras en blanco que garantiza la confiabilidad de la metodología de análisis que me indica que no existe contaminación de muestra a muestra.

Anexo 5: Resultados de las concentraciones de cobre en los diferentes sistemas de tratamiento.

| Clave | S1: 20% M.O. y 80% M.V. | | | | Desviación estándar | S2: 80% M.O. y 20% M.V. | | | | Desviación estándar | |
|------------|-------------------------|-------|-------|-----------|---------------------|-------------------------|-------|-------|-----------|---------------------|--------|
| | [Cu]: mg/L | | | mg/L [Cu] | | [Cu]: mg/L | | | mg/L [Cu] | | |
| Tiempo (h) | 1 | 2 | 3 | | | 1 | 2 | 3 | | | |
| t0 | 0 | 0.649 | 0.643 | 0.637 | 0.6430 | 0.0060 | 0.638 | 0.644 | 0.642 | 0.6413 | 0.0031 |
| t1 | 12 | 0.107 | 0.105 | 0.115 | 0.1090 | 0.0053 | 0.246 | 0.210 | 0.202 | 0.2193 | 0.0234 |
| t2 | 24 | 0.105 | 0.103 | 0.103 | 0.1037 | 0.0012 | 0.190 | 0.170 | 0.200 | 0.1867 | 0.0153 |
| t3 | 36 | 0.105 | 0.101 | 0.101 | 0.1023 | 0.0023 | 0.110 | 0.092 | 0.082 | 0.0947 | 0.0142 |
| t4 | 48 | 0.103 | 0.097 | 0.099 | 0.0997 | 0.0031 | 0.076 | 0.056 | 0.058 | 0.0633 | 0.0110 |
| S.T.* | | 0.635 | 0.641 | 0.637 | 0.6377 | 0.0031 | 0.634 | 0.640 | 0.636 | 0.6367 | 0.0031 |
| M.R.** | | 1.003 | 1.003 | 1.003 | 1.0000 | 0.0000 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.9950 | 0.0000 |
| Bk*** | | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.0000 | 0.0000 | 0.004 | 0.004 | 0.004 | 0.0000 | 0.0000 |

* Concentración de cobre sin tratamiento durante todas las etapas de la investigación

** Concentración de la muestra de referencia que garantiza la eficiencia de la metodología de análisis con un valor teórico de 1mg/L.

*** Muestras en blanco que garantiza la confiabilidad de la metodología de análisis que me indica que no existe contaminación de muestra a muestra.

Anexo 6: Localización del humedal artificial construido.



Anexo 7: Ubicación de la extracción de drenaje ácido de mina.



Anexo 8: Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para Agua (D.S. N° 002- 2008 – MINAM)

CATEGORÍA 3: RIEGO DE VEGETALES Y BEBIDAS DE ANIMALES

| PARÁMETROS PARA RIEGO DE VEGETALES DE TALLO BAJO Y TALLO ALTO | | |
|--|---------------|--------------|
| PARÁMETROS | UNIDAD | VALOR |
| Fisicoquímicos | | |
| Bicarbonatos | mg/L | 370 |
| Calcio | mg/L | 200 |
| Carbonatos | mg/L | 5 |
| Cloruros | mg/L | 100-700 |
| Conductividad | (uS/cm) | <2 000 |
| Demanda Bioquímica de Oxígeno | mg/L | 15 |
| Demanda Química de Oxígeno | mg/L | 40 |
| Fluoruros | mg/L | 1 |
| Fosfatos - P | mg/L | 1 |
| Nitratos (NO3-N) | mg/L | 10 |
| Nitritos (NO2-N) | mg/L | 0.06 |
| Oxígeno Disuelto | mg/L | > =4 |
| pH | Unidad de pH | 6,5 - 8,5 |
| Sodio | mg/L | 200 |
| Sulfatos | mg/L | 300 |
| Sulfuros | mg/L | 0.05 |
| Inorgánicos | | |
| Aluminio | mg/L | 5 |
| Arsénico | mg/L | 0.05 |
| Bario total | mg/L | 0,7 |
| Boro | mg/L | 0,5-6 |
| Cadmio | mg/L | 0.005 |
| Cianuro Wad | mg/L | 0.1 |
| Cobalto | mg/L | 0.05 |
| Cobre | mg/l | 0,2 |
| Cromo (6+) | mg/L | 0.1 |
| Hierro | mg/L | 1 |
| Litio | mg/L | 2,5 |
| Magnesio | mg/L | 150 |
| Manganeso | mg/L | 0,2 |
| Mercuro | mg/L | 0.001 |
| Níquel | mg/L | 0,2 |
| Plata | mg/L | 0.05 |
| Plomo | mg/L | 0.05 |
| Selenio | mg/l | 0.05 |
| Zinc | mg/L | 2 |
| Orgánicos | | |
| Aceites y Grasas | mg/L | 1 |
| Ferroles | mg/L | 0.001 |
| S.A.A.M. (detergentes) | mg/L | 1 |
| Plaguicidas | | |
| Aldicarb | ug/l | 1 |
| Aldrin (CAS 309-00-2) | ug/l | 0.004 |
| Clordano (CAS 57-74-9) | ug/l | 0,3 |
| DDT | ug/l | 0.001 |
| Dieldrin (N° CAS 72-20-8) | ug/l | 0,7 |
| Endrin | ug/l | 0.004 |

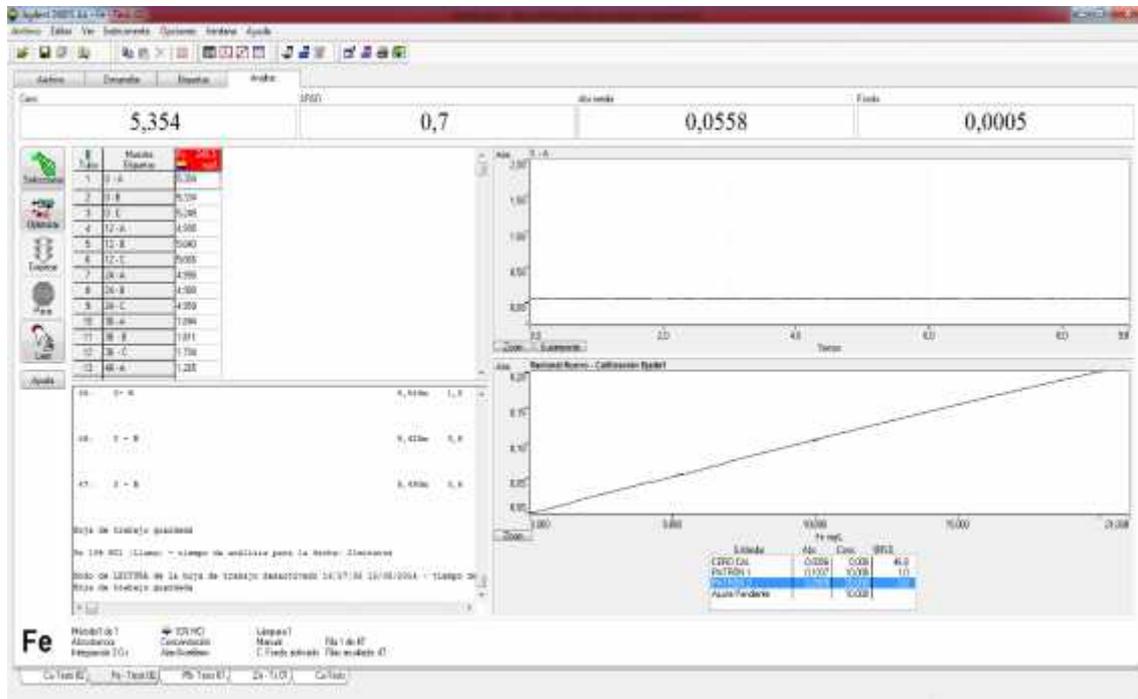
Anexo 9: Límites Máximos Permisibles para la descarga de efluentes líquidos de Actividades Minero – Metalúrgicas (D.S. N° 010-2010-MINAM)

**LIMITES MAXIMOS PERMISIBLES
PARA LA DESCARGA DE EFLUENTES LÍQUIDOS DE
ACTIVIDADES MINERO - METALÚRGICAS**

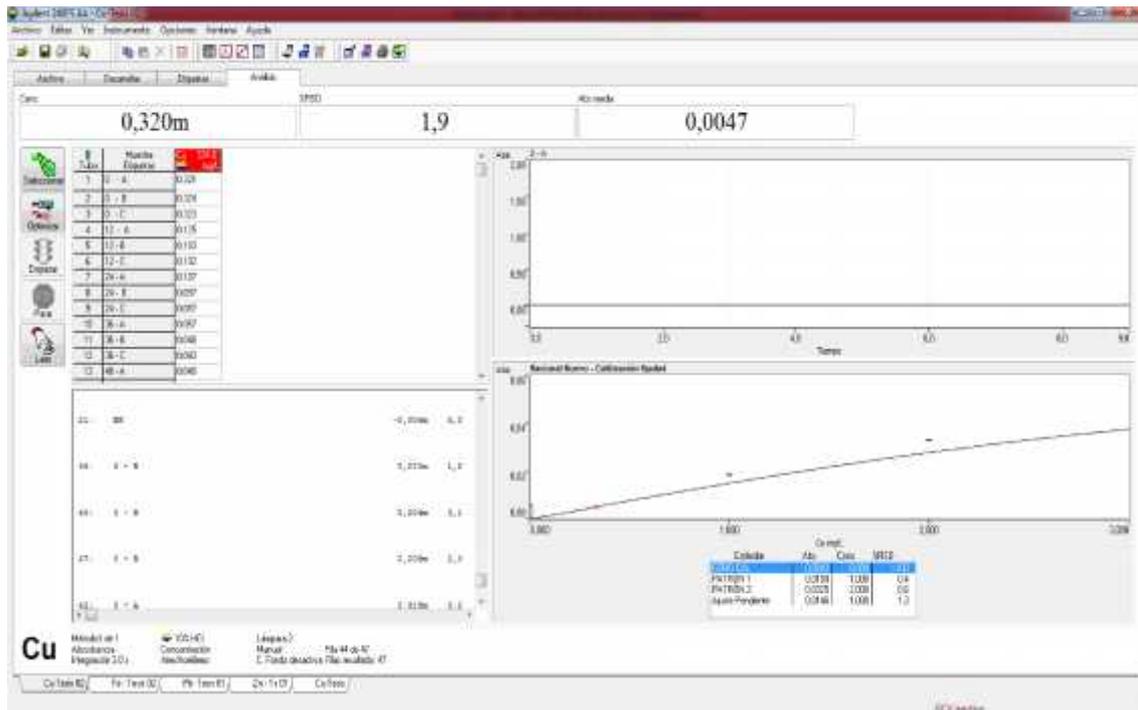
| Parámetro | Unidad | Limite en cualquier momento | Limite para el Promedio anual |
|-------------------------------|--------|-----------------------------|-------------------------------|
| pH | | 6 - 9 | 6 - 9 |
| Sólidos Totales en Suspensión | mg/L | 50 | 25 |
| Aceites y Grasas | mg/L | 20 | 16 |
| Cianuro Total | mg/L | 1 | 0,8 |
| Arsénico Total | mg/L | 0,1 | 0,08 |
| Cadmio Total | mg/L | 0,05 | 0,04 |
| Cromo Hexavalente(*) | mg/L | 0,1 | 0,08 |
| Cobre Total | mg/L | 0,5 | 0,4 |
| Hierro (Disuelto) | mg/L | 2 | 1,6 |
| Plomo Total | mg/L | 0,2 | 0,16 |
| Mercurio Total | mg/L | 0,002 | 0,0016 |
| Zinc Total | mg/L | 1,5 | 1,2 |

(*) En muestra no filtrada

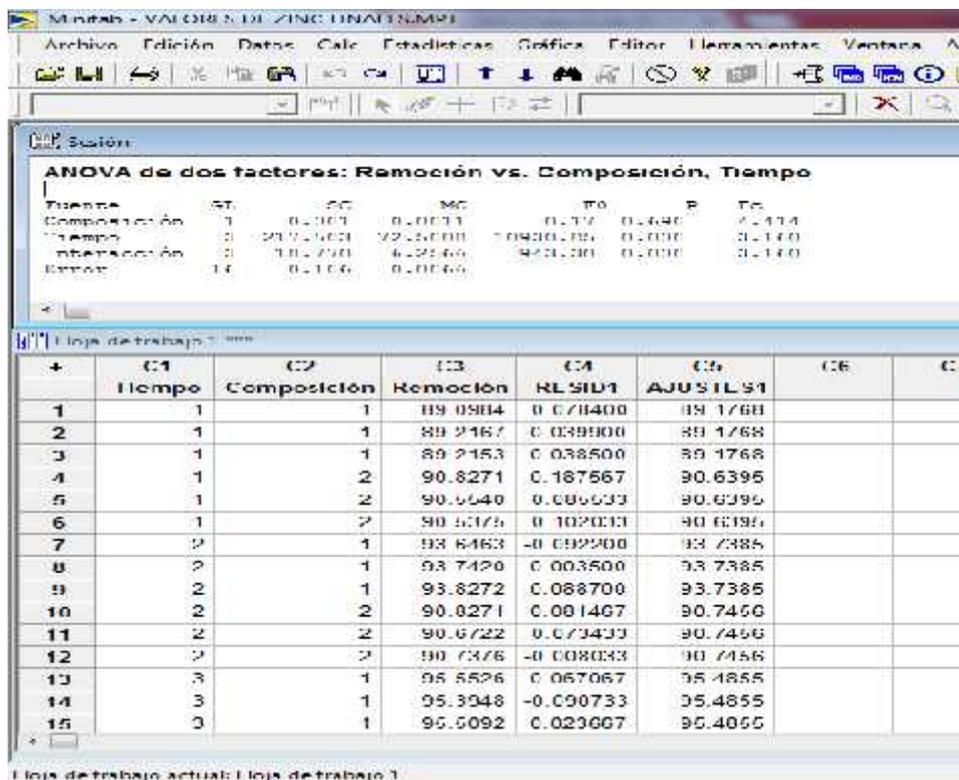
Anexo 10: Datos en la hoja de trabajo para hierro con el software spectrAA



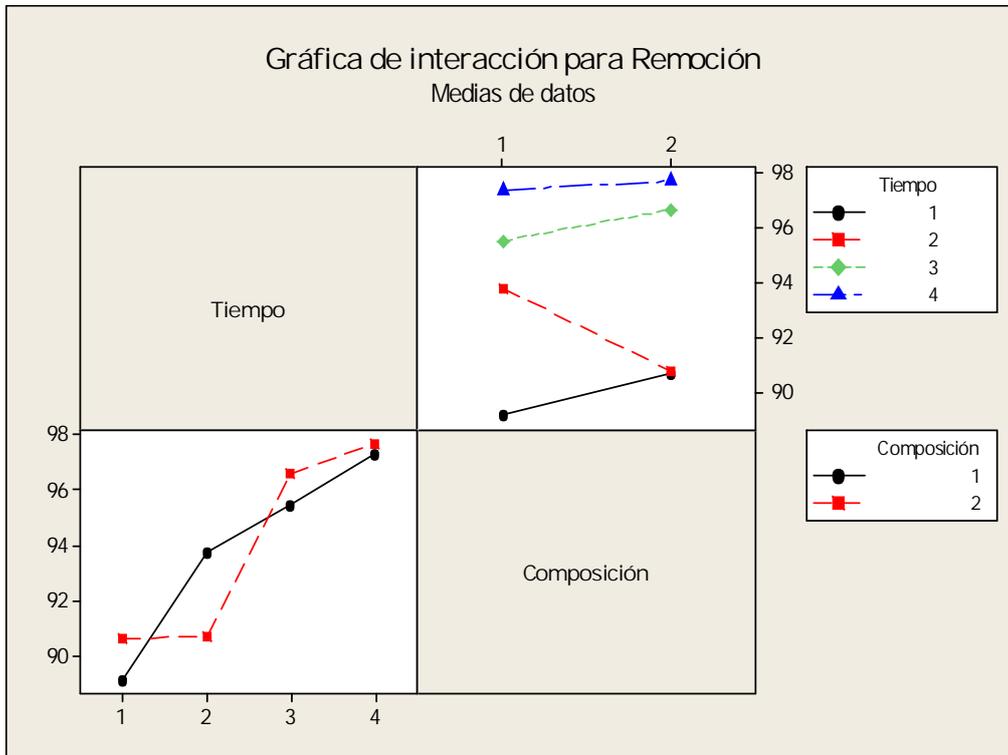
Anexo 11: Datos en la hoja de trabajo para cobre con el software spectrAA



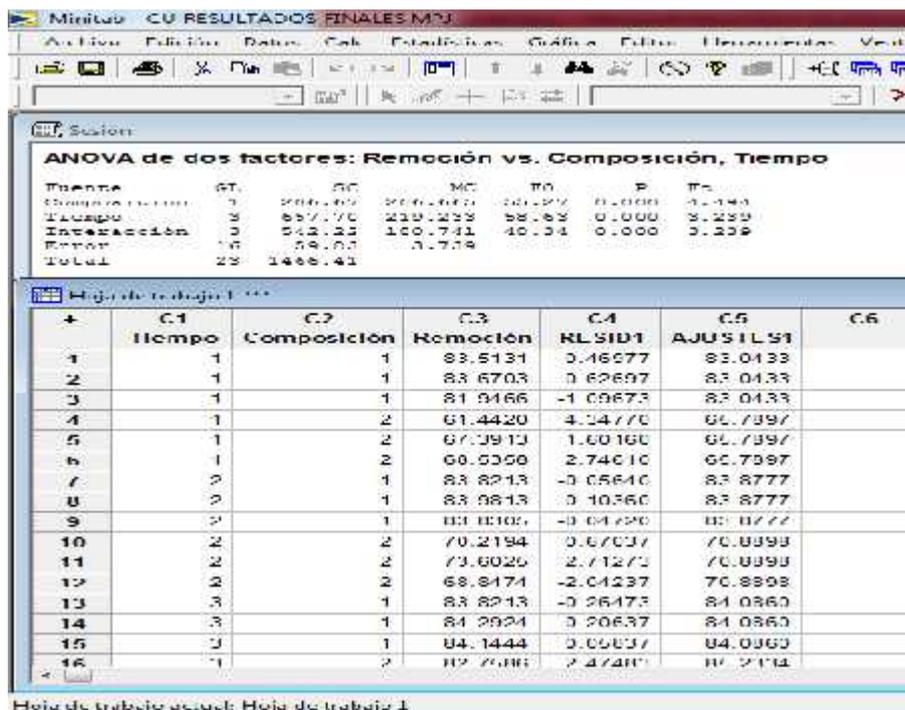
Anexo 12: Resultados de análisis estadístico para hierro con dos factores con el software Minitab 17.



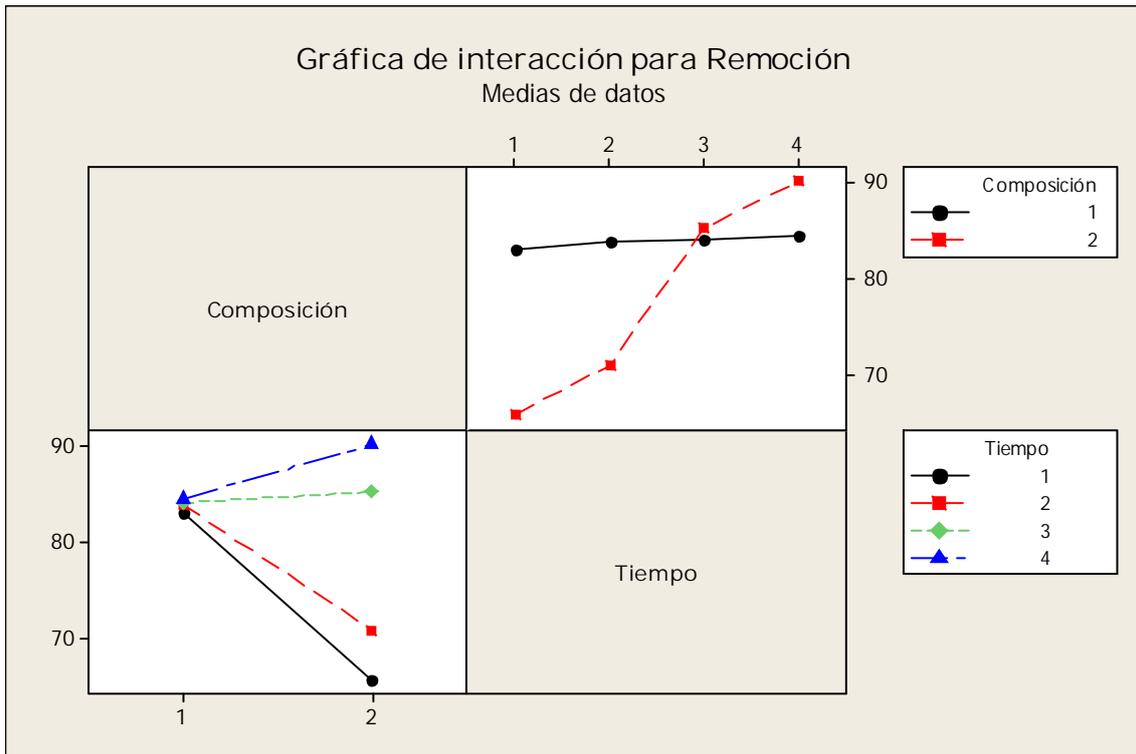
Anexo 13: Gráfica de interacción para remoción de zinc con dos factores con el software Minitab 17.



Anexo 14: Resultados de análisis estadístico para cobre con dos factores con el software Minitab 17.



Anexo 15: Gráfica de interacción para remoción de cobre con dos factores con el software Minitab 17.



Anexo 16: Rangos significativos para la prueba del rango múltiple de Duncan

$\mathbf{r}_{0.05, (p, f)}$ [32]

| f | p | | | | | | | | | | | |
|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 20 | 50 | Inf |
| 1 | 18.0 | 18.0 | 18.0 | 18.0 | 18.0 | 18.0 | 18.0 | 18.0 | 18.0 | 18.0 | 18.0 | 18.0 |
| 2 | 6.09 | 6.09 | 6.09 | 6.09 | 6.09 | 6.09 | 6.09 | 6.09 | 6.09 | 6.09 | 6.09 | 6.09 |
| 3 | 4.50 | 4.50 | 4.50 | 4.50 | 4.50 | 4.50 | 4.50 | 4.50 | 4.50 | 4.50 | 4.50 | 4.50 |
| 4 | 3.93 | 4.01 | 4.02 | 4.02 | 4.02 | 4.02 | 4.02 | 4.02 | 4.02 | 4.02 | 4.02 | 4.02 |
| 5 | 3.64 | 3.74 | 3.79 | 3.83 | 3.83 | 3.83 | 3.83 | 3.83 | 3.83 | 3.83 | 3.83 | 3.83 |
| 6 | 3.46 | 3.58 | 3.64 | 3.68 | 3.68 | 3.68 | 3.68 | 3.68 | 3.68 | 3.68 | 3.68 | 3.68 |
| 7 | 3.35 | 3.47 | 3.54 | 3.58 | 3.60 | 3.61 | 3.61 | 3.61 | 3.61 | 3.61 | 3.61 | 3.61 |
| 8 | 3.26 | 3.39 | 3.47 | 3.52 | 3.55 | 3.56 | 3.56 | 3.56 | 3.56 | 3.56 | 3.56 | 3.56 |
| 9 | 3.20 | 3.34 | 3.41 | 3.47 | 3.50 | 3.52 | 3.52 | 3.52 | 3.52 | 3.52 | 3.52 | 3.52 |
| 10 | 3.15 | 3.30 | 3.37 | 3.43 | 3.46 | 3.47 | 3.47 | 3.47 | 3.47 | 3.48 | 3.48 | 3.48 |
| 11 | 3.11 | 3.27 | 3.35 | 3.39 | 3.43 | 3.44 | 3.45 | 3.46 | 3.46 | 3.48 | 3.48 | 3.48 |
| 12 | 3.08 | 3.23 | 3.33 | 3.36 | 3.40 | 3.42 | 3.44 | 3.44 | 3.46 | 3.48 | 3.48 | 3.48 |
| 13 | 3.06 | 3.21 | 3.30 | 3.35 | 3.38 | 3.41 | 3.42 | 3.44 | 3.45 | 3.47 | 3.47 | 3.47 |
| 14 | 3.03 | 3.18 | 3.27 | 3.33 | 3.37 | 3.39 | 3.41 | 3.42 | 3.44 | 3.47 | 3.47 | 3.47 |
| 15 | 3.01 | 3.16 | 3.25 | 3.31 | 3.36 | 3.38 | 3.40 | 3.42 | 3.43 | 3.47 | 3.47 | 3.47 |
| 16 | 3.00 | 3.15 | 3.23 | 3.30 | 3.34 | 3.37 | 3.39 | 3.41 | 3.43 | 3.47 | 3.47 | 3.47 |
| 17 | 2.98 | 3.13 | 3.22 | 3.28 | 3.33 | 3.36 | 3.38 | 3.40 | 3.42 | 3.47 | 3.47 | 3.47 |
| 18 | 2.97 | 3.12 | 3.21 | 3.27 | 3.32 | 3.35 | 3.37 | 3.39 | 3.41 | 3.47 | 3.47 | 3.47 |
| 19 | 2.96 | 3.11 | 3.19 | 3.26 | 3.31 | 3.35 | 3.37 | 3.39 | 3.41 | 3.47 | 3.47 | 3.47 |
| 20 | 2.95 | 3.10 | 3.18 | 3.25 | 3.30 | 3.34 | 3.36 | 3.38 | 3.40 | 3.47 | 3.47 | 3.47 |
| 30 | 2.89 | 3.04 | 3.12 | 3.20 | 3.25 | 3.29 | 3.32 | 3.35 | 3.37 | 3.47 | 3.47 | 3.47 |
| 40 | 2.86 | 3.01 | 3.10 | 3.17 | 3.22 | 3.27 | 3.30 | 3.33 | 3.35 | 3.47 | 3.47 | 3.47 |
| 60 | 2.83 | 2.98 | 3.08 | 3.14 | 3.20 | 3.24 | 3.28 | 3.31 | 3.33 | 3.47 | 3.47 | 3.47 |
| 100 | 2.80 | 2.95 | 3.05 | 3.12 | 3.18 | 3.22 | 3.26 | 3.29 | 3.32 | 3.47 | 3.47 | 3.47 |
| Inf. | 2.77 | 2.92 | 30.0 | 3.09 | 3.15 | 3.19 | 3.23 | 3.26 | 3.29 | 3.47 | 3.47 | 3.47 |

ANEXO 17
GALERÍA DE FOTOGRAFÍAS



Foto 1: Reconocimiento del área donde se diseñará los sistemas de tratamiento



Foto 2: Excavación concluida para los sistemas de tratamiento



Foto 3: Colocando las geomembranas a las excavaciones



Foto 4: Colocando grava, cal y la materia orgánica a los sistemas de tratamiento



Foto 5: Las plantaciones de totoras terminadas con ambos tipos de sustratos



Foto 6: Los dos sistemas de tratamiento concluidos



Foto 7: Reconocimiento para toma de muestras de drenaje ácido de mina en Hualgayoc



Foto 8: Toma de muestras en los sistemas de tratamiento



Foto 9: Izquierda: potenciómetro portátil; derecha: Espectrofotómetro Agilent Technologies 240-F



Foto 10: Muestras conservadas para el análisis de hierro y cobre



Foto 11: Izquierda: calibrando el pHmetro; Derecha: registrando el pH.



Foto 12: Realizando el análisis de hierro y cobre en el drenaje ácido de mina



Foto 13: Colocando las lámparas hierro y cobre en el equipo de Absorción Atómica



Foto 14: Realizando lectura en el equipo de Absorción Atómica