



UNCP

Universidad Nacional del Centro del Perú

Facultad de Ingeniería Química

Precipitación selectiva del drenaje de mina ácido para la obtención del sulfato de hierro (III)

Ore Nuñez, Elizabeth Cecilia

Huancayo
2018





Esta obra está bajo una licencia
<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>
[Repositorio Institucional - UNCP](#)



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CENTRO DEL
PERU**

ESCUELA DE POSGRADO



**PRECIPITACIÓN SELECTIVA DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINA
PARA LA OBTENCIÓN DE SULFATO DE HIERRO(III)**

TESIS

PRESENTADO POR:

ORE NUÑEZ, ELIZABETH CECILIA

PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE:

MAESTRA EN INGENIERÍA QUÍMICA AMBIENTAL

HUANCAYO - PERÚ

2018

Dr. Salvador Teódulo Oré Vidalón

Asesor

“A Rosa y Jesús, por haberme dado las mejores enseñanzas de mi vida.

A Miriam, Norman y Paola, por motivarme a ser mejor cada día,

A Dante, por compartir esta gran travesía”

AGRADECIMIENTOS

Siempre me he sentido bendecida y por eso quiero agradecer a Dios por todo lo que he recibido.

Mi agradecimiento especial a mi asesor de tesis, Dr. Salvador Oré Vidalón, por su dedicación y soporte en el desarrollo de esta investigación.

Agradezco el apoyo de mis padres, por ser mis primeros mentores y enseñarme que hay en el estudio algo más noble y sublime por descubrir.

Además, debo agradecer a todos los profesionales que han contribuido con sus experiencias en mi formación e hicieron de mi etapa educativa la más reconfortante.

RESUMEN

El objetivo de la presente investigación es obtener sulfato de hierro(III) a partir de la precipitación selectiva del drenaje ácido de mina para ser utilizado como coagulante. La posibilidad de la precipitación selectiva se sustenta en los diagramas de precipitación. Se ha logrado obtener el sulfato de hierro(III) mediante la precipitación selectiva de una muestra sintética de drenaje ácido de mina, separando cobre y zinc. El pH en un rango de 3 a 4 y la concentración del ácido sulfúrico en el rango de 30 a 40 % son las variables significativas a diferencia de la humedad y el tiempo de solubilidad del hidróxido de hierro(III) que no son significativas de acuerdo con el modelo de Taguchi. Mediante las pruebas de sedimentación batch utilizando como coagulante el sulfato de hierro(III) se logra la sedimentación de la bentonita a malla 200 en 15 minutos. La regresión en unidades no codificadas establecidas por el Minitab 18 se registra como:

$$Y = 54.2 - 17.53 * pH - 1.803 * H_2SO_4 - 0.05 * Humedad + 0.637 * pH * H_2SO_4$$

El valor p para el pH es de 0.025 y para la concentración del ácido sulfúrico de 0.035, para un nivel de significancia de 0.05 lo que indica que el modelo explica la variación en la respuesta, por tanto, son significativas.

ABSTRACT

The objective of the present investigation is to obtain iron (III) sulphate from the selective precipitation of the acid mine drainage to be used as a coagulant. The possibility of selective precipitation is based on precipitation diagrams. It has been possible to obtain iron (III) sulphate by the selective precipitation of a synthetic sample of acid mine drainage, separating copper and zinc. The pH in a range of 3 to 4 and the concentration of sulfuric acid in the range of 30 to 40% are the significant variables unlike the moisture and solubility time of iron (III) hydroxide which are not significant according to with the Taguchi model. By batch sedimentation tests using iron (III) sulphate as coagulant, sedimentation of the bentonite to 200 mesh in 15 minutes is achieved. The regression in non-coded units established by Minitab 18 is recorded as:

$$Y = 54.2 - 17.53 * pH - 1.803 * H_2SO_4 - 0.05 * Humedad + 0.637 * pH * H_2SO_4$$

The p-value for the pH is 0.025 and for the sulfuric acid concentration of 0.035, for a significance level of 0.05 which indicates that the model explains the variation in the response, therefore, they are significant.

CONTENIDO

RESUMEN	iv
ABSTRACT	v
INTRODUCCIÓN	xiii
CAPÍTULO I	1
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	1
1.1. Caracterización del problema	1
1.1. Formulación del problema	1
1.2. Objetivos de la investigación	2
1.3. Justificación de la investigación	3
CAPÍTULO II	5
MARCO TEÓRICO	5
2.1. Antecedentes de la investigación	5
2.2. Bases teóricas que fundamentan la investigación	7
2.3. Bases conceptuales	23
2.4. Hipótesis de la investigación	32
2.5. Variables e indicadores	35
CAPÍTULO III	37
METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN	37
3.1. Tipo de investigación	37
3.2. Nivel de investigación	37
3.3. Métodos de investigación	38
3.4. Diseño de investigación	38
3.5. Población y muestra	38
3.6. Técnicas e instrumentos de recolección de datos	39

3.7.	Procedimientos de recolección de datos	41
3.8.	Técnicas de procesamiento y análisis del resultado	43
CAPÍTULO IV		47
RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN		47
4.1.	Presentación, análisis e interpretación de los datos.	47
4.2.	Proceso de la prueba de hipótesis	54
4.3.	Discusión de resultados	56
CAPÍTULO V		80
APORTES DE LA INVESTIGACIÓN		80
5.1.	Aportes teóricos – metodológicos	80
5.2.	Aportes institucionales o adposición de decisiones	91
VI. CONCLUSIONES.		92
VII. SUGERENCIAS		94
VIII. REFERENCIA BIBLIOGRAFICA		95
Referencias		95
IX. ANEXOS		100

Índice de tablas estadísticas

Tabla 1. Geoquímica de los sulfuros del hierro	27
Tabla 2. Reacciones de hidrólisis de hierro (III)	31
Tabla 3. Operacionalización de variables	36
Tabla 4. Diseño de Taguchi. L8(2 ⁴), con 4 factores y 8 corridas para la obtención del sulfato de hierro(III).	46
Tabla 5. Precipitación selectiva del hierro	48
Tabla 6. Precipitación selectiva del cobre	48
Tabla 7. Precipitación selectiva del zinc.....	48
Tabla 8. Resultados del diseño experimental para la obtención del sulfato de hierro(III) mediante la precipitación selectiva	50
Tabla 9. Prueba de sedimentación batch 20 mg/L de sulfato de hierro(III).....	52
Tabla 10. Prueba de sedimentación batch 50 mg/L de sulfato de hierro(III).....	52
Tabla 11. Prueba de sedimentación batch 100 mg/L de sulfato de hierro(III).....	53
Tabla 12. Señal a ruido S/N	56
Tabla 13. Respuesta para relaciones de señal de ruido	57
Tabla 14. Respuesta para medias	58
Tabla 15. Coeficientes de modelos estimados para relaciones señal a ruido	58
Tabla 16. Coeficientes de modelos estimados para medias	59
Tabla 17. Comportamiento de la distribución normal de los residuos	65
Tabla 18. Análisis de Varianza de Medias (solo factores).....	71

Tabla 19. Análisis de Varianza de Medias con valores de p significativos	71
Tabla 20. Valores experimentales y valores pronosticados de acuerdo al Diseño de Taguchi.....	86
Tabla 21. Análisis de varianza de pH, concentración y humedad.....	87

Índice de gráficas

Gráfica 1. Solubilidad del hierro en agua	32
Gráfica 2. Prueba de sedimentación batch	53
Gráfica 3. Efectos principales para medias en la obtención de sulfato de hierro (III)	60
Gráfica 4. Gráfica de interacción para medias entre el pH y la concentración del ácido sulfúrico.....	61
Gráfica 5. Interacción para Medias, para el pH y el Tiempo.....	61
Gráfica 6. Intersección para medias de concentración de ácido sulfúrico con la humedad.....	62
Gráfica 7. Probabilidad normal de residuos para medias (solo factores)	63
Gráfica 8. Probabilidad normal de residuos para medias (interacción pH - concentración de ácido sulfúrico)	63
Gráfica 9. Probabilidad normal de residuos para medias (interacción concentración de ácido sulfúrico-humedad)	64
Gráfica 10. Probabilidad normal de residuos para medias (interacción pH - tiempo).....	64
Gráfica 11. Residuos vs. ajustes para medias (solo factores).....	66
Gráfica 12. Residuos vs. ajustes para medias (interacción pH - concentración de ácido sulfúrico)	66
Gráfica 13. Residuos vs. ajustes para medias (interacción concentración de ácido sulfúrico-humedad)	67
Gráfica 14. Residuos vs. ajustes para medias (interacción pH - tiempo)	67
Gráfica 15. Residuos vs. orden para medias (solo factores).....	68

Gráfica 16. Residuos vs. orden para medias (interacción pH - concentración de ácido sulfúrico)	69
Gráfica 17. Residuos vs. orden para medias (interacción concentración de ácido sulfúrico-humedad)	69
Gráfica 18. Residuos vs. orden para medias (interacción pH - tiempo).....	70
Gráfica 19. Gráfica de efectos principales para medias	72
Gráfica 20. Gráfica de interacción para medias	73
Gráfica 21. Probabilidad normal.....	73
Gráfica 22. . Residuos vs. ajustes para medias	74
Gráfica 23. Residuos vs. orden para medias	74
Gráfica 24. Gráfica normal de efectos estandarizados	75
Gráfica 25. Gráfica de efectos normales (absolutos) estandarizados	76
Gráfica 26. Gráfica de Pareto de efectos estandarizados	76
Gráfica 27. Gráfica de contorno del porcentaje de hierro(III) (Y) con respecto a la concentración de ácido sulfúrico y pH.....	77
Gráfica 28. Gráfica de contorno del porcentaje de hierro(III) (Y) con respecto al pH y tiempo.....	78
Gráfica 29. Gráfica de contorno del porcentaje de hierro(III) (Y) con respecto a la concentración de ácido sulfúrico y tiempo	79
Gráfica 30. Relación de ruido (S/N) de efectos principales	87
Gráfica 31. Superficie del porcentaje de hierro(III) referida al pH y la concentración de ácido sulfúrico manteniendo constante el tiempo de solubilidad.....	88
Gráfica 32. Superficie del porcentaje de hierro(III) referida al pH y la concentración de ácido sulfúrico manteniendo constante la humedad.....	89

Gráfica 33. Superficie del porcentaje de hierro(III) referida al pH y Tiempo..... 90

Gráfica 34. Superficie del porcentaje de hierro(III) referida a la concentración de ácido sulfúrico y Tiempo..... 90

Índice de Ilustraciones

Ilustración 1. Mecanismo de precipitación selectiva..... 8

Ilustración 2. Prueba de sedimentación batch..... 41

Ilustración 3. Método de Taguchi, característica del factor. 44

Ilustración 4. Procedimiento del Método de Taguchi..... 45

Ilustración 5. Diagrama de precipitación selectiva del drenaje ácido de mina..... 49

Ilustración 6. Prueba de sedimentación batch..... 51

Ilustración 7. Resumen del diseño de Taguchi..... 55

Ilustración 8. Matriz Ortogonal 55

Ilustración 9. Diagrama de bloques del producto/proceso para un experimento de diseño robusto. 85

INTRODUCCIÓN

El hierro es el elemento que ha sido parte del desarrollo de la humanidad, desde las épocas más remotas, las pinturas rupestres utilizando pigmentos de óxido de hierro, muestran el avance de las facultades cognitivas y el comportamiento de la humanidad y que se encuentran plasmadas en la cueva de Blombos, al sur de África, hace más de 73 000 años (Foster, 2018), en las cuevas del distrito de Maros, en Indonesia, hace 40 000 años, en las cuevas de Altamira, y en el Perú en las cuevas de Lauricocha y Toquepala (Guffroy, 1999). La edad de hierro ha constituido un salto cualitativo de la edad de piedra a la edad de los metales. En la edad moderna es uno de los metales que tiene mayor aplicación, y entre sus compuestos una variedad de aplicaciones.

La mineralogía del hierro es amplia y compleja, desde el punto de vista de la mineralogía del drenaje ácido de mina de acuerdo a la revisión de (Murad & Rojik, 2005) los productos sólidos del drenaje ácido de mina pueden ser bastante esquivos. Una variedad de sulfatos de Fe^{2+} hidratados, como la melanterita, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y rozenite, $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, pueden formarse en las primeras etapas de la intemperie del sulfuro de Fe^{2+} . El Fe^{2+} en estos minerales es relativamente estable en condiciones ácidas, y estos minerales generalmente están bien cristalizados. Sin embargo, el Fe^{2+} se oxidará en condiciones neutrales o después de una

exposición prolongada a la atmósfera, formando uno o varios de los numerosos sulfatos hidratados de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ o Fe^{3+} . Estos se hidrolizarán en última instancia, formando oxihidróxidos u oxihidróxidos de Fe^{3+} , que tienden a ser de un tamaño de partícula pequeño. Por lo tanto, la ferrihidrita y la schwertmanita, dos constituyentes comunes de los precipitados de drenaje de la mina, existen inherentemente en partículas de <10 nm de tamaño, y otros minerales como la goetita también pueden aparecer en partículas en el rango nanométrico. Como consecuencia, los parámetros físicos de estos minerales, como los picos de difracción de rayos X (XRD) lo que complica su identificación en sistemas de mineralogía compleja. Debido a esto, la identidad de los minerales como la ferrihidrita y la schwertmannita como especies distintas no se reconoció durante mucho tiempo y, a menudo, se etiquetaron en el pasado (y, lamentablemente, en ocasiones aún) con designaciones engañosas como "óxido de Fe amorfo", hidróxido férrico o similares. Sin embargo, un conocimiento preciso de la mineralogía de los productos sólidos de los efluentes de drenaje de minas es un requisito indispensable para la comprensión de estos precipitados y sus reacciones y, por consiguiente, para una evaluación del impacto ambiental que puedan tener.

El drenaje ácido de la mina es el problema de las regiones mineras activas y abandonadas, y sus causas y efectos perjudiciales se han descrito en numerosas publicaciones. En resumen: Fe^{2+} y S^{2-} en minerales de sulfuro, los más abundantes de los cuales son pirita y marcasita, FeS_2 , se oxidan cuando se exponen a la atmósfera y la humedad, generando ácido sulfúrico y eventualmente causando la precipitación de un conjunto de colores caracterizado por un color ocre por lo general. Tales fenómenos ocurren en todo el mundo dondequiera que se extraigan materiales que contienen sulfuro, ya sea como productos deseados o como productos secundarios a menudo indeseables, por ejemplo. en el carbón, y las medidas para prevenir la oxidación del sulfuro no son completamente efectivas. Estos no son fenómenos modernos, ya que son anteriores a las operaciones mineras a cielo abierto a gran escala que se practican

actualmente (aunque estas últimas han llevado a una intensificación de los efectos secundarios nocivos de la minería); sin embargo, también pueden ocurrir fenómenos similares (generación de acidez y precipitación de minerales asociados) en la naturaleza tras la oxidación de suelos que contienen sulfuros ("suelos de sulfato ácido") y rocas que contienen sulfuros ("drenaje de roca ácida").

Los procesos de tratamiento estándar del drenaje ácido de mina se han clasificado en dos: Los procesos activos y los procesos pasivos de los cuales existen una amplia revisión bibliográfica, "Acid mine drainage: Challenges and opportunities", (Simate & Ndlovu, 2014), "Evolution of acid mine drainage formation in sulphidic mine tailings", (Dold, 2014).

La tendencia actual, en cuanto se refiere al ambiente, hace necesario la recuperación de los metales pesados que se generan en el drenaje ácido de mina, en primer lugar, por la inestabilidad de los productos formados y su exposición al medio ambiente y, en segundo lugar, porque tiene un valor económico que puede sustentar una recuperación y comercialización.

Hay una gran posibilidad de poder recuperar estos metales pesados generados a través del drenaje ácido de mina mediante una precipitación selectiva mediante el control del pH, y la utilización de un hidróxido. La variedad de coagulantes que se pueden sintetizar a partir de hierro hace posible el desarrollo de la propuesta del presente trabajo de investigación.

CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1. CARACTERIZACIÓN DEL PROBLEMA

El drenaje ácido de mina constituye uno de los mayores problemas de la actividad minera, más aun, considerando los pasivos ambientales que, en el Perú, como lo informa el Ministerio de Energía y Minas, sobrepasan los 8600 pasivos ambientales mineros. Los costos del tratamiento del drenaje ácido de mina son elevados sobre todo de los tratamientos activos, dado que se utilizan reactivos químicos e instalaciones industriales con equipos electro mecánicos.

1.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

1.2.1. Problema general

¿Cómo reutilizar los metales pesados presentes en el drenaje ácido de mina?

1.2.2. Problemas específicos

- ¿De qué manera influye el pH en la precipitación selectiva del hierro (III), cobre(II) y zinc(II) a partir del drenaje ácido de mina de una muestra sintética?

- ¿Cómo influye la concentración del ácido sulfúrico en la obtención del sulfato de hierro(III), a partir de la precipitación selectiva del drenaje ácido de mina?
- ¿Cómo influye la humedad del hidróxido de hierro(III) en la obtención del sulfato de hierro(III) a partir de la precipitación selectiva del drenaje ácido de mina?
- ¿Cómo influye el tiempo de solubilidad del hidróxido de hierro(III) para la obtención del sulfato de hierro (III) a partir de la precipitación selectiva del drenaje ácido de mina?
- ¿Cómo evaluar el sulfato de hierro(III) obtenido en la precipitación selectiva del drenaje ácido de mina?

1.3. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.3.1. Objetivo general

Obtener sulfato de hierro(III) a partir de la precipitación selectiva del drenaje ácido de mina para ser utilizado como coagulante.

1.3.2. Objetivos específicos

- Evaluar el pH para la precipitación selectiva del hierro (III), cobre(II) y zinc(II) a partir del drenaje ácido de mina de una muestra sintética.
- Determinar la influencia de la concentración del ácido sulfúrico en la obtención del sulfato de hierro(III), a partir de la precipitación selectiva del drenaje ácido de mina
- Determinar la humedad del hidróxido de hierro(III) producto de la precipitación selectiva del drenaje ácido de mina. para la obtención del sulfato de hierro (III).
- Determinar el tiempo de solubilidad del hidróxido de hierro(III) para la obtención del sulfato de hierro (III) a partir de la precipitación selectiva del drenaje ácido de mina.

- Evaluar el sulfato de hierro(III) obtenido en la precipitación selectiva del drenaje ácido de mina, mediante pruebas de sedimentación batch.

1.4. JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

Razones que motivan la investigación

El drenaje ácido de la mina continúa siendo una importante fuente de contaminación del agua. El tratamiento activo y pasivo de estas aguas produce lodos de desecho ricos en metales que son costosos, que de otro modo podrían reutilizarse. La recuperación y reutilización de estos metales del lodo del drenaje ácido de mina, particularmente hierro, resultaría favorable desde un punto de vista financiero y ambiental, reduciendo la cantidad de lodo que se eliminará y creando un flujo adicional de ingresos para compensar las operaciones de remediación del drenaje ácido de mina. La precipitación selectiva de óxidos de hierro del drenaje ácido de mina para su uso como pigmentos, coagulantes y catalizadores ha demostrado ser conceptualmente sólida y económicamente prometedora en múltiples estudios.

Importancia del tema de investigación

La precipitación selectiva para recuperar óxidos de hierro del drenaje ácido de mina a través de una serie de pasos de oxidación y ajuste de pH, y la obtención del sulfato de hierro (III) el cual puede cumplir las condiciones adecuadas para ser utilizado como coagulante en el tratamiento del agua para consumo humano y aguas residuales.

Durante el proceso de obtención del sulfato de hierro(III) a partir del drenaje ácido de mina, por precipitación selectiva intervienen una serie de variables como son el pH para la precipitación selectiva del hierro(III) y mantener en solución de sulfatos los iones de cobre, zinc y otros que pueden contener el drenaje ácido de mina, el hidróxido de hierro(III) que se genera en la precipitación selectiva es un conjunto de compuestos que se

encuentra en forma anhidra como $\text{FeO}(\text{OH})$ o hidratada como $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, y que requiere ser evaluada su humedad y solubilidad para poder formar el sulfato de hierro(III) valorizando el porcentaje de hierro en la solución. Todo este conjunto de variables que pueden influir en la obtención del sulfato de hierro(III) para ser utilizado como coagulante deben ser considerados.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1. ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN

(Menezes, Colling, Silva, & Dos Santos, Ferric Sulphate Coagulant Obtained by Leaching from Coal Tailings, 2017), en su investigación desarrollaron una solución de sulfato férrico a partir de relaves de carbón pirítico para su posible uso como coagulante para el tratamiento de agua y aguas residuales. Se llevaron a cabo experimentos de lixiviación a escala de laboratorio con cuatro relaves con diferentes concentraciones de pirita. Los relaves se caracterizaron por: azufre total, azufre pirítico, azufre sulfato, azufre orgánico y análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno. También se realizaron análisis de difracción de rayos X para evaluar la composición mineral de las muestras. La lixiviación se llevó a cabo usando una columna de laboratorio construida como un reactor de lecho compacto con un sistema de aspersion de circuito cerrado. Después de 4 semanas de lixiviación, el licor se filtró y evaporó para alcanzar una concentración de hierro de aproximadamente 12% p/p, que es típico de la mayoría de los coagulantes de sulfato férrico comerciales en Brasil.

(Salminen, Blomberg, Makinen, & Rasanen, 2015) plantean que el procesamiento de la minería y metales no son actividades invisibles y son

industrias pesadas, que requieren energía, agua, productos químicos y áreas terrestres. Recientemente se le da más énfasis a los aspectos ambientales y sociales en la minería y el procesamiento. Se requieren cada vez más el desarrollo de buenas prácticas con una mayor eficiencia en el uso de los recursos, nuevos métodos de recuperación y el pensamiento sostenible. Este trabajo muestra el método de titulación de pH para el agua de drenaje ácido de mina (AMD) incorporada con un modelo termodinámico acuoso para la precipitación selectiva de metales a partir de una solución compleja. También se muestran dos ejemplos sobre métodos de recuperación de oro a partir de corrientes acuosas: bioadsorción utilizando materia fúngica y extracción con solvente utilizando un líquido iónico específico de la tarea. Al comprender la termodinámica química y los fenómenos naturales, hay una mayor posibilidad de desarrollar soluciones para problemas ambientales y nuevos procesos industriales.

(Kaglevich, y otros, 2014) en su trabajo de investigación proponen un nuevo proceso para utilizar el licor de decapado de los fabricantes de acero para producir sulfato ferroso mediante la recuperación ácida, mediante el cual se utiliza una escala de molienda limpia como materia prima para la producción de sulfato ferroso mediante lixiviación ácida. La simplicidad del proceso y la abundancia de materia prima pueden invocarse como factores que fomentan su implementación. En este trabajo, después de la caracterización, se lixivia una muestra de la laminación de una planta siderúrgica semiintegrada con ácido sulfúrico (a concentraciones de 5%, 10% y 15%) dentro de las columnas de percolación; por recirculación de la solución ácida, se produce un licor rico en Fe^{2+} . Junto a la etapa de lixiviación, el licor se concentra por evaporación a la temperatura de 80°C y, en la secuencia, se deja enfriar naturalmente hasta temperatura ambiente. Este procedimiento permite la cristalización del sulfato ferroso. Para finalizar, los cristales se recogen, se purifican con etanol y se caracterizan por difracción de rayos X. El análisis de rayos X indica Melanterita ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) como el compuesto principal presente en la

fracción sólida, seguido de Szomolnokita ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y Rozenita ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

(Liang, Wang, Zhou, Liu, & Wu, 2009) investigaron los comportamientos de hidrólisis del sulfato poliférrico (PFS) y sulfato férrico (FS) en condiciones similares a las aguas residuales y evaluaron la coagulación de aguas residuales de melazas pretratadas biológicamente utilizando PFS y FS mediante el estudio de la eficiencia de coagulación, potencial zeta y morfología superficial microscópica de flóculos. Los resultados experimentales muestran que el comportamiento de la hidrólisis del PFS es diferente del FS. En el caso de FS, los polímeros de Fe (III) de reacción rápida fueron las especies polinucleares dominantes, mientras que la fracción grande de polímeros de hierro de reacción lenta está presente en PFS. A pesar de que se requieren dosis de PFS ligeramente menores en comparación con FS, no hay una diferencia marcada en la coagulación del efluente entre PFS y FS, especialmente en las dosis óptimas. Ambos coagulantes desestabilizan los compuestos orgánicos predominantemente a través del mecanismo de neutralización de carga-precipitación. La tasa de hidrólisis de PFS en solución sintética es apreciablemente diferente de aguas residuales sin procesar. Esto puede deberse al efecto del anión sulfato introducido como contraión, así como a la despolimerización de especies de Fe(III) poliméricas más grandes por los ligandos orgánicos presentes en el efluente.

2.2. BASES TEÓRICAS QUE FUNDAMENTAN LA INVESTIGACIÓN

La precipitación selectiva del drenaje ácido de mina para la obtención de sulfato de hierro(III) tiene como base teórica el equilibrio sólido-líquido en sistemas de electrólitos que pueden formar fases sólidas a una temperatura, presión y composición global determinadas, y se sustentan en los conceptos básicos desarrollados por (Michelsen, The isothermal flash problem. part I. Stability, 1982), y descritos adecuadamente por (Beltrao, Cardoso, & Castier, 2010) y que son respaldados a través de múltiples

publicaciones (Stadtherr, Xu, Burgos-Solórzano, & Haynes, 2007), (Tsanas, Stenby, & Yan, 2018).

El mecanismo para la precipitación selectiva es que los iones de un sistema electrolítico se pueden separar entre sí según la solubilidad de sus sales.

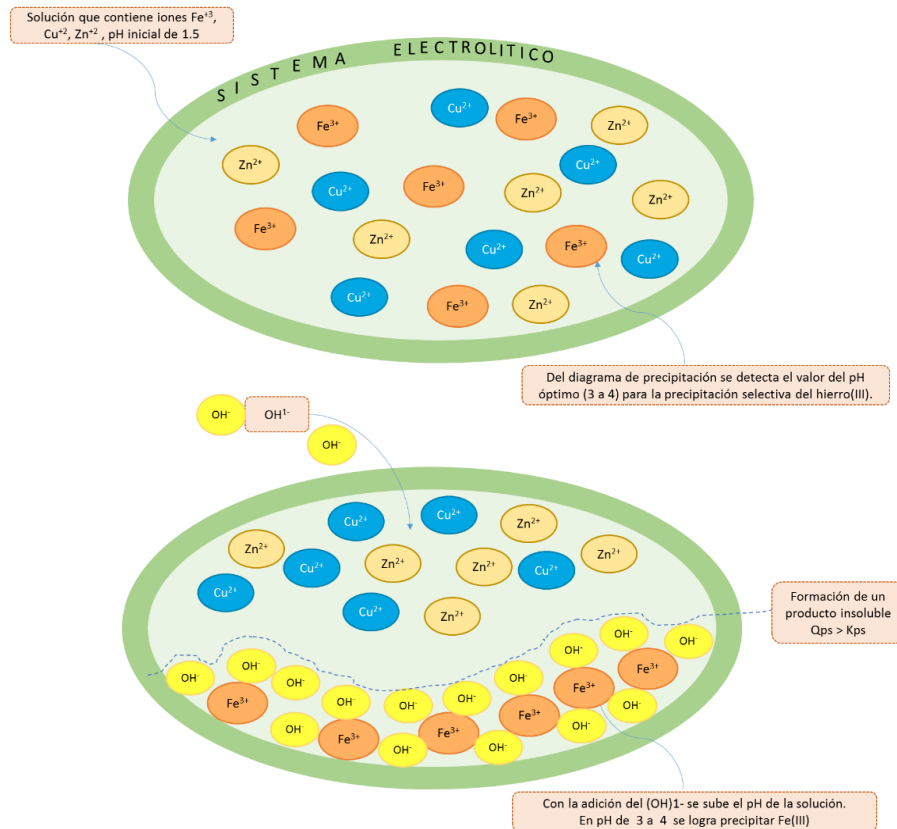


Ilustración 1. Mecanismo de precipitación selectiva

La precipitación consiste en la aparición de una fase sólida en el seno de un líquido, bien por adición de un reactivo que forma un producto insoluble con algunos de los iones de la disolución, o bien por concentración del mismo líquido hasta sobrepasar la saturación. En la solución, OH^{-1} tiene menor afinidad por Cu^{2+} o Zn^{2+} , sin embargo, los iones Fe^{3+} y OH^{-1} forman una sal insoluble, $Fe(OH)_3$, que existe en equilibrio con un $K_{sp}=1.1 \times 10^{-36}$ de baja solubilidad.

Así, se logra precipitar altas concentraciones de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (siendo el cociente de reacción del producto de solubilidad mayor al producto de solubilidad). La condición principal para una buena precipitación selectiva es que haya una diferencia significativa en las solubilidades de las sustancias que se van a separar (normalmente una diferencia significativa en sus valores de K_{ps}).

El procedimiento comprende tres etapas: prueba de estabilidad de fase, minimización de la energía libre de Gibbs y prueba de eliminación de fase. Después del cálculo de división de fase para una configuración de sistema que tiene un cierto número de fases, la prueba de estabilidad de fase establece si incluir una fase adicional reducirá aún más la energía libre de Gibbs. Los criterios utilizados para la estabilidad de fase pueden llevar, en algunos casos, a la inclusión prematura de fases que deberían estar ausentes de la solución final, pero, si esto sucede, el sub-procedimiento de eliminación de fase las elimina. Es posible utilizar el procedimiento con varios modelos de energía libre de Gibbs en exceso para el comportamiento en fase líquida.

El conocimiento de las propiedades termodinámicas de las soluciones de electrolitos es relevante para el desarrollo de la presente, como también lo son para las plantas desalinizadoras, en los problemas de extracción de gases ácidos y las separaciones de aceite y salmuera. La industria alimentaria es otro ejemplo de un sector que necesita diseñar y operar procesos en los que las soluciones de electrolitos están presentes.

La formación de sólidos a veces se desea, como en los procesos de cristalización o precipitación, pero es una molestia en otras situaciones, como cuando se forman escamas minerales dentro del equipo de procesamiento químico. Los diagramas de fase que presentan datos de solubilidad están disponibles en la literatura para muchos sistemas. Uso directo de datos experimentales o predicciones de modelos con programación para diagramas de fase de sistemas de electrolitos. Estos

diagramas proporcionan información sobre el complejo comportamiento de fase que muestran algunos sistemas y son útiles para establecer rangos de operación adecuados para las variables de proceso. Para el diseño de procesos, también es de interés encontrar las condiciones de equilibrio de un sistema de electrólitos de composición, temperatura y presión globales conocidas. Los desarrollos recientes en este tema incluyen el trabajo de (Lui, Cheng, Qi, Li, & Tian, 2018) quienes estudiaron la recuperación de fosfato a partir de soluciones acuosas por cristalización de vivianita, $(\text{Fe}^{2+})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, considerando los aspectos termodinámicos y la influencia del pH

Los problemas con las especificaciones de temperatura, presión y fracciones molares globales, cuando se refieren a separaciones de fase de fluidos, se conocen como problemas isotérmicos flash (Michelsen, The isothermal flash problem. part I. Stability, 1982) en su primera parte con respecto a la estabilidad y al cálculo de la fase dividida en la segunda parte (Michelsen, The isothermal flash problem. Part II. Phase-split calculation, 1982). Las condiciones de equilibrio en un problema isotérmico flash minimizan la energía libre de Gibbs del sistema. En algunas situaciones especializadas, el número de fases se conoce de antemano, pero en situaciones generales, un procedimiento isotérmico flash debe encontrar el número de fases que coexisten y el número de moles de cada componente en cada fase. Un enfoque consiste en sobre estimar el número de fases presentes y dejar que los números de los moles componentes en las fases ausentes se aproximen a cero a medida que los cálculos numéricos se procesan. La desventaja es que el problema de equilibrio de fase se configura con una cantidad de incógnitas que es, en general, más grande de lo que debería ser. Otro enfoque es comenzar los cálculos con una sola fase y agregar fases, una por una, según lo dictado por el resultado de la prueba de estabilidad de fase global (Stadtherr, Xu, Burgos-Solórzano, & Haynes, 2007). La experiencia con este segundo enfoque indica que la prueba de estabilidad de fase global puede incluir fases prematuramente, que están ausentes del estado de equilibrio. Por lo tanto, un procedimiento

de flash general que agrega fases basadas en la prueba de estabilidad de fase global debe tener un procedimiento para eliminar las fases incluidas prematuramente.

Una técnica numérica para resolver el problema del flash isotérmico es usar un algoritmo de minimización. Otra es resolver el conjunto de ecuaciones no lineales que resulta de una de las muchas formas posibles de reescribir las condiciones de equilibrio. Es posible extender cualquiera de estas formulaciones para tener en cuenta las reacciones químicas utilizando el enfoque no estequiométrico o estequiométrico. El primer enfoque impone la conservación de masa a través de balances elementales (y las ecuaciones de electroneutralidad en el caso de los sistemas de electrolitos) explícitamente, mientras que el último utiliza balances de componentes a través de coeficientes estequiométricos y extensiones de reacción. Diferentes algoritmos flash resultan de la elección de la técnica numérica y el enfoque para incorporar reacciones químicas, entre otros detalles.

En principio, es posible adaptar estos procedimientos para resolver problemas isotérmicos similares a los de los sistemas electrolíticos y existen varios ejemplos de cálculos de equilibrio vapor-líquido para sistemas electrolíticos que utilizan la minimización de energía libre de Gibbs. Un ejemplo con fases sólidas es un método de minimización de energía libre de Gibbs que utiliza modelos de fase termodinámica simples (valores K ideales) para predecir la precipitación de hidratos de gas en sistemas que contienen sales. Otros ejemplos, que minimiza la energía libre de Gibbs y usa el modelo de Pitzer para soluciones de electrolitos, que resuelve las ecuaciones algebraicas de equilibrio y usa el modelo de Bromley para soluciones de electrolitos.

Los geoquímicos a menudo realizan cálculos de equilibrio químico y de fase en sistemas acuosos diluidos y se refieren a estos cálculos como especiación a pesar de las críticas del término por la IUPAC (Altavilla & Ciliberto, 2017).

Se cuenta con los modelos de Debye-Hückel, Pitzer y Brønsted-Guggenheim entre muchos otros para el cálculo del coeficiente de actividad de las soluciones electrolíticas para aplicaciones geoquímicas, así como simuladores de los cálculos.

Para el cálculo del equilibrio sólido-líquido en sistemas de electrolitos acuosos se requiere de la temperatura, presión y cantidades iniciales específicas de agua, cationes y aniones. Equivalente a especificar las cantidades de iones, es posible especificar las cantidades de sales agregadas, ya que estas cantidades pueden convertirse fácilmente a especificaciones equivalentes basadas en iones. Por ejemplo, es equivalente a especificar una cantidad inicial de 1 mol de Na_2SO_4 o 2 moles de Na^+ y 1 mol de SO_4^{2-} . Dadas estas especificaciones, el procedimiento encuentra qué especies se formarán realmente, el número de fases presentes y cómo se distribuirán las especies formadas entre estas fases (es decir, realiza un cálculo de especiación).

El problema de equilibrio se formula y resuelve como la minimización de la energía libre de Gibbs del sistema. El procedimiento de solución aprovecha los desarrollos en el área de los cálculos flash para sistemas sin electrolitos. A diferencia de la mayoría de los códigos geoquímicos revisados, los cálculos no se limitan a valores pequeños de fuerza iónica debido al uso de modelo UNIQUAC extendido, NRTL para electrolitos. Sin embargo, el procedimiento es general y puede utilizar varios modelos de coeficientes de actividad, incluidos los utilizados en software geoquímico. El procedimiento se sustenta en resolver, combinado con la estructura los algoritmos y garantizar el procedimiento que encuentre el mínimo global de energía libre de Gibbs utilizando solo un algoritmo de optimización local, se puede utilizar el enfoque estequiométrico porque satisface los balances elementales y la ecuación de electroneutralidad automáticamente con un número menor de incógnitas para resolver con el método numérico. Además, la formula permite el uso de una optimización sin restricciones para minimizar la energía libre de Gibbs, en contraste con el uso de

métodos de optimización restringidos, generalmente más complicados, como se hace en algunas de las referencias revisadas. Además, se utiliza la prueba de estabilidad de fase global para decidir acerca de la adición de fases sólidas, una a la vez, para encontrar el número correcto de fases en el sistema y evitar la necesidad de iniciar cálculos con un gran número de ellas. Un riesgo potencial de este enfoque, especialmente cerca de los límites de fase, es que la prueba de estabilidad puede incluir una fase sólida que debería estar ausente de la solución del problema. Para evitar esto, durante la división de la fase parte del cálculo, se trata de fusionar la fase sólida presente con el menor número de moles con la fase líquida. Aceptar esta acción reduce la energía libre de Gibbs del sistema y luego disminuye el número de fases en una. La combinación de pasos para la adición y eliminación automática de fase y de un método numérico rápido para minimizar la energía libre de Gibbs en la parte de la división de fase del algoritmo da lugar a un nuevo y robusto procedimiento para la solución de problemas de equilibrio sólido-líquido cuyos detalles y aplicaciones se discuten a continuación.

Descripción termodinámica de las fases

Asumiendo que las sales precipitadas forman fases puras. Sin embargo, el procedimiento es general con respecto a la fase líquida y puede usar coeficientes de actividad derivados de muchas expresiones de energía libre de Gibbs en exceso.

Los potenciales químicos son las propiedades más importantes para los cálculos. Para una sal S en su fase sólida pura, el potencial químico (μ_s) es:

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln a_s \quad (1)$$

donde R y T son la constante de gas universal y la temperatura absoluta, respectivamente, μ_s^0 es la energía libre molar de Gibbs de

formación de la sal sólida pura a la temperatura del sistema, y a_s es la actividad de la sal en la fase sólida pura, que es igual a 1. Por lo tanto, tenemos que $\mu_s = \mu_s^0$

Para el agua en fase líquida, el potencial químico (μ_{H_2O}) es:

$$\begin{aligned}\mu_{H_2O} &= \mu_{H_2O}^0 + RT \ln a_{H_2O} \\ \mu_{H_2O} &= \mu_{H_2O}^0 + RT \ln(x_{H_2O} \cdot \gamma_{H_2O})\end{aligned}\tag{2}$$

donde $\mu_{H_2O}^0$ es la energía libre de Gibbs molar de la formación de agua como líquido puro a la temperatura del sistema y a_{H_2O} , x_{H_2O} y γ_{H_2O} son la actividad, la fracción molar y el coeficiente de actividad del agua en la fase líquida, respectivamente. Los diferentes modelos para calcular el coeficiente de actividad de soluciones electrolíticas se muestran en la revisión crítica de (Khan, Warriar, Peters, & Koh, 2016) para este fin proporciona los coeficientes de actividad en una escala de fracción molar y utiliza la convención simétrica para solventes. Por lo tanto, los valores calculados de γ_{H_2O} se pueden usar directamente en la ecuación. 2.

Para un ion I en la fase líquida, el potencial químico es:

$$\mu_I = \mu_I^0 + RT \ln(x_I \cdot \gamma_I^*)\tag{3}$$

donde μ_I^0 es la energía libre de Gibbs molar de la formación del ion I compatible con el uso de coeficientes de actividad normalizados asimétricamente (indicados como γ_I^*) basado en la escala de fracción molar. Este es el tipo de coeficiente de actividad extendido se calcula para los iones, que por lo tanto se puede usar directamente en la ecuación. 3.

Las energías libres de Gibbs y las entalpías de formación y capacidad de calor a presión constante permiten calcular directamente μ_s^0 y $\mu_{H_2O}^0$. Para los iones, sin embargo, se puede utilizar:

$$\mu_I = \mu_I^{0,m} + RT \ln(m_I \cdot \gamma_I^{*,m})\tag{4}$$

donde m_I es la molalidad del ion I y $\mu_I^{0,m}$ es la energía libre de Gibbs molar de formación del ion I compatible con el uso de coeficientes de actividad asimétricamente normalizados ($\gamma_I^{*,m}$) basados en la escala molal.

Comparando ecuaciones. 3 y 4, resulta que:

$$\mu_I = \mu_I^{0,m} + RT \ln \left(\frac{\gamma_I^{*,m}}{\gamma_I^*} \right) + RT \ln \left(\frac{m_I}{x_I} \right) \quad (5)$$

El lado izquierdo de la ecuación 5 no depende de la fracción molar o la molalidad del ion I en el sistema porque μ_I^0 es una propiedad de formación cuyo valor depende del estado de formación y no del estado del sistema. Por lo tanto, el lado derecho debe depender únicamente del estado de formación. Una forma conveniente de encontrar el valor del lado derecho de la ecuación es considerar una solución acuosa cuyas cantidades de soluto tienden a cero. En las fórmulas matemáticas que siguen, esto se indicará por solución \rightarrow agua. En esta condición, la relación m_I/x_I se convierte en:

$$\lim \frac{m_I}{x_I} = \lim \frac{\frac{n_I}{1 \text{ kg de agua}}}{n_{H_2O} + \sum_{j=1}^{n_c} n_j} \quad (6)$$

donde el índice de suma j se extiende sobre todos los componentes, iónicos o no, excepto el agua. Además, a medida que el sistema se diluye, $m_I \rightarrow 0$ y $x_I \rightarrow 0$, de modo que $\gamma_I^{*,m} \rightarrow 1$ y $\gamma_I^* \rightarrow 1$. Como ambos valores tienden a 1, su relación, también tiende a 1.

A partir de estas consideraciones, la ecuación 5 se convierte en:

$$\mu_I = \mu_I^{0,m} + RT \ln \left(\frac{1000}{M_{H_2O}} \right) \quad (7)$$

El último problema relacionado con la descripción termodinámica de las fases es cómo calcular los valores de μ_s^0 , $\mu_{H_2O}^0$ y $\mu_I^{0,m}$ que aparecen

en las ecuaciones. 1, 2 y 7, respectivamente. Adoptando v como un símbolo general para representar μ_s^0 , $\mu_{H_2O}^0$ y $\mu_l^{0,m}$ y bajo el supuesto de que la capacidad calorífica a presión constante no depende de la temperatura, entonces:

$$\frac{\mu_i^v}{T} = \frac{\mu_i^{v,\otimes}}{T_\otimes} + h_{i,\otimes}^v \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_\otimes} \right) - C_{p\otimes}^v \left[\ln \left(\frac{T}{T_\otimes} \right) + \frac{T_\otimes}{T} - 1 \right] \quad (9)$$

donde i , $\mu_i^{v,\otimes}$, $h_{i,\otimes}^v$, y $C_{p\otimes}^v$ son los valores tabulados por Nicolaisen et al. (1993), y T_\otimes es la temperatura de referencia, igual a 298.15 K.

Estabilidad de fase

Aplicando el criterio del plano tangente establece a una fase de composición dada, temperatura (T) y presión (P) (en la que el potencial químico de cada especie i es μ_i), la estabilidad de la fase se asegura cuando:

$$\Omega_G = \sum_{i=1}^{n_c} y_i' (\mu_i' - \mu_i) > 0 \quad (9)$$

para cada conjunto de fracciones molares en la fase de prueba, y_i' , en el que el potencial químico de cada especie i es μ_i' . La implementación práctica de la prueba en situaciones generales requiere la ubicación del mínimo global de la función Ω_G . Si el valor mínimo global de Ω_G no es positivo, la fase original es inestable, y la situación en la que es igual a cero corresponde al límite de estabilidad.

La estabilidad de la fase líquida con respecto a la posible formación de fases sólidas que solo contienen sales no disociadas puras. En este caso, la desigualdad 9 se simplifica a:

$$\Omega_G = (\mu_s' - \mu_s) > 0 \quad (10)$$

donde el subíndice S se refiere a una sal no disociada. El potencial químico de la sal en la fase sólida de prueba, μ_s' es:

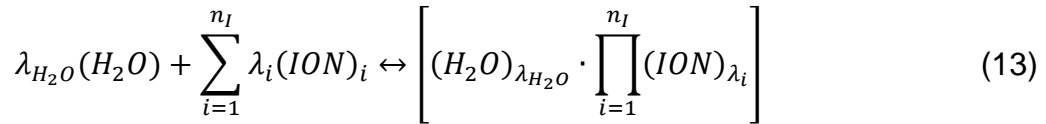
$$\mu'_s = \mu_s^0 + RT \ln a'_s \quad (11)$$

La actividad de la sal en la fase sólida pura (a'_s) es igual a 1 y, por lo tanto, tenemos que:

$$\mu'_s = \mu_s^0 \quad (12)$$

donde μ_s^0 es la energía libre de Gibbs molar de formación de la sal.

El potencial químico de la sal en solución, μ_s , se puede determinar a partir de la siguiente reacción general:



En esta ecuación, n_I es el número de especies iónicas, $(ION)_i$ es el símbolo químico de un ion de tipo i , $\prod_{i=1}^{n_I} (ION)_{\lambda_i}$ representa la yuxtaposición de símbolos de elementos químicos en la fórmula de sal. En una sal hidratada, $\lambda_{H_2O} \neq 0$, de lo contrario $\lambda_{H_2O} = 0$. Los coeficientes λ de (H_2O) y de cada ión i se relacionan con los coeficientes estequiométricos respectivos con signo convencional (negativo para reactivos y positivo para productos), v , como sigue:

$$v_{H_2O} = -\lambda_{H_2O} \quad (14)$$

$$v_i = -\lambda_i \quad (15)$$

La condición de equilibrio químico está dada por:

$$\sum_{i=1}^{n_c} v_i \mu_i = 0 \quad (16)$$

o equivalentemente por:

$$\mu_S = - \sum_{i \neq S}^{n_c} \nu_i \mu_i \quad (17)$$

Sustituyendo ecuaciones. 12 y 17 en Desigualdad 10 y escribiendo los potenciales químicos en términos de actividades, obtenemos la siguiente forma del criterio de estabilidad de fase:

$$\begin{aligned} \Omega_G = \mu_S^0 + \sum_{i \neq S}^{n_c} \nu_i \mu_S^0 \\ + \sum_{i \neq S}^{n_c} \nu_i \ln a_i > 0 \end{aligned} \quad (18)$$

Si hay muchos tipos de cationes y aniones, pueden formar varias sales posibles, incluidas diferentes formas hidratadas. En nuestra implementación, es necesario proporcionar datos de entrada para todas las sales que puedan precipitar en el sistema. Los cálculos son secuenciales en el sentido de que, en cada paso, probamos la estabilidad de la fase con respecto a la posible formación de una fase sólida adicional. La inestabilidad del sistema original desencadena los cálculos de división de fase. Esta secuencia alterna de la estabilidad de fase y los cálculos de división de fase continúan hasta que el sistema se encuentra estable.

En cada paso, el valor de la función Ω_G para cada sal, calculado con los valores actuales de las propiedades del sistema, define el orden de los intentos de adición de fase. Si el sistema es inestable, la nueva fase agregada al sistema es aquella con el valor más pequeño de Ω_G (siempre que $\Omega_G \leq 0$), es decir, la nueva fase con el mayor incumplimiento de la condición de estabilidad de fase según la función Ω_G . Thomsen (1997) usó un índice de solubilidad, definido como el producto de actividad de una sal dada dividido por su producto de solubilidad, como el criterio para clasificar las sales candidatas para la precipitación, pero la desigualdad 18 tiene una conexión más directa con el criterio de equilibrio de la fase primaria, que es la minimización de la energía libre de Gibbs.

División de fase

Suponemos que las sales en forma molecular están ausentes de la fase líquida y que, si se forman, precipitan como fases sólidas puras. El SLE de una solución acuosa saturada con sales precipitadas en fases puras se puede formular como un problema de equilibrio químico en el que el tipo de reacción que se muestra en la ecuación. 13 tiene lugar.

La división de fases se determina mediante la minimización de la energía libre (G) de Gibbs del sistema que, por conveniencia, dividimos por la RT del producto. En un sistema multifase con n_c especies y n_p fases, tenemos que:

$$\frac{G}{RT} = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_p} n_{ij} \frac{\mu_{ij}}{RT} \quad (19)$$

En las ecuaciones que siguen, usamos una notación general, pero las simplificaciones se aplican, como se describe aquí, a un sistema que tiene una sola fase líquida y múltiples fases sólidas, cada una de las cuales contiene una única sal precipitada. El número de moles de la especie i en la fase j es:

$$n_{ij} = n_i \theta_{ij} \quad (20)$$

donde θ_{ij} representa la fracción de especies presentes en la fase j . En estos cálculos, solo las extensiones de las reacciones que forman las sales precipitantes son variables iteradas porque la distribución de especies entre las fases se conoce a priori: cada sal formada en el sistema estará presente solo en su correspondiente fase sólida pura; Los iones y el agua libre (no presente en las sales hidratadas) estarán presentes solo en la fase líquida. Por lo tanto, para la forma molecular de una sal, θ es igual a uno en su fase sólida pura y cero en otras partes del sistema. Para el (los) solvente (s) e iones, θ es igual a uno en la fase líquida y cero en cualquier otra parte del sistema. El símbolo n_i representa el número de moles de las especies i en el sistema, dado por:

$$n_i = n_{i0} + \sum_{k=1}^{n_r} v_{ik} \xi_k \quad (21)$$

donde n_{i0} es el número inicial de moles de la especie i , n_r es el número de reacciones químicas, v_{ik} es el coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción k , y ξ_k es la extensión de la reacción k . Estas extensiones de reacción son las variables independientes en la minimización de la energía libre de Gibbs. Las expresiones para el primer y segundo derivado de la energía libre de Gibbs con respecto a la extensión de las reacciones están disponibles en el trabajo de Castier et al. (1989). Los términos del gradiente son:

$$\frac{\partial(G/RT)}{\partial \xi_i} = \sum_{i=1}^{n_c} \left[v_{iu} \sum_{j=1}^{n_p} \theta_{ij} \frac{\mu_{ij}}{RT} \right] \quad (22)$$

Los elementos de la matriz de Hesse son:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial^2(G/RT)}{\partial \xi_i \partial \xi_m} \\ &= \sum_{i=1}^{n_c} \left[v_{iu} \sum_{j=1}^{n_p} \theta_{ij} \left(\sum_{q=1}^{n_c} v_{qm} \frac{\partial \ln a_{ij}}{\partial n_{qj}} \right) \right] \end{aligned} \quad (23)$$

donde a_{ij} es la actividad de la especie i en la fase j . Las expresiones para los derivados de las actividades con respecto al número de moles están disponibles en el trabajo de Cardoso (1989).

Utilizamos el método de optimización local de Murray, descrito en un libro (Murray, 1972) por el mismo autor, para minimizar la energía libre de Gibbs del sistema con estimaciones iniciales de la extensión de la reacción generada de la siguiente manera: en una partición que tiene $(n_p + 1)$ fases, utilizamos los valores convergentes de la extensión de las reacciones de los cálculos de división de fase con fases n_p como estimaciones iniciales para las sales preexistentes; para la nueva sal de precipitación agregada

por la prueba de estabilidad de fase, utilizamos una estimación inicial igual a 10^{-6} moles.

Eliminación de fase

La aplicación secuencial de la prueba de estabilidad y los procedimientos de división de fase pueden introducir una fase en una etapa temprana del cálculo que debe eliminarse más adelante. Una situación típica es la inclusión temprana de una fase cuya cantidad disminuye gradualmente a medida que avanzan los cálculos y se agregan más fases sólidas. La eliminación de fase no se intenta para las particiones del sistema que tienen dos fases, ya que esto llevaría al sistema a la configuración de una sola fase ya detectada como inestable. Por lo tanto, la eliminación de fase se intenta solo para particiones del sistema que tienen tres o más fases.

La eliminación de fase se produce de la siguiente manera: en cada iteración, incorporamos la sal sólida presente con el número más pequeño de moles (en la forma de sus iones de origen) en la fase líquida y verificamos si esta acción disminuye la energía libre total de Gibbs del sistema. Si lo hace, se elimina la fase sólida correspondiente, de lo contrario se mantiene la fase sólida. Además, para reducir el riesgo de una eliminación de fase indebida, solo realizamos intentos de eliminación de fase después de dos iteraciones del procedimiento de división de fase para un número dado de fases (cuando $p \geq 3$).

Mínimo global de la energía libre de Gibbs

El uso de métodos globalmente convergentes, estocásticos o determinísticos, para resolver problemas de equilibrio químico y de fase y problemas relacionados con el ajuste de parámetros ha aumentado en los últimos años. Los métodos estocásticos de uso común incluyen recocido simulado (por ejemplo, Bonilla-Petriciolet et al., 2008), algoritmos genéticos (por ejemplo, Alvarez et al., 2008), y enjambre de partículas (por ejemplo,

Rahman et al., 2009). Los métodos deterministas generalmente incluyen un procedimiento para subdividir el área de búsqueda de la raíz y descartar sistemáticamente las regiones que no contienen una raíz (por ejemplo, Corazza et al., 2007, Simoni et al., 2007).

Existen muchos tipos de algoritmos de equilibrio de fase, entre los que se encuentran los que alternan la estabilidad de fase y los cálculos de división de fase, como se hace aquí. Si se detecta una configuración inestable en la prueba de estabilidad, se incluye una fase adicional en el sistema. Con el número actualizado de fases, la minimización de la energía libre de Gibbs proporciona resultados para la división de fases, es decir, las cantidades de fase y las composiciones.

La detección de la inestabilidad de la fase significa que es posible reducir la energía libre de Gibbs mediante la inclusión de una fase adicional. Usando estimaciones iniciales adecuadas y un algoritmo de minimización local que nunca permite el aumento de la energía libre de Gibbs de una iteración a la siguiente, el procedimiento de minimización reduce la energía libre de Gibbs en todas las iteraciones y se detiene en un mínimo local.

El punto clave es decidir si el mínimo local de la energía libre de Gibbs es también su mínimo global. La prueba de estabilidad de fase debe implementarse de manera confiable, de tal manera que, si la condición no es la del mínimo global, propondrá la adición de una nueva fase que contribuirá a disminuir aún más la energía libre de Gibbs. Las implementaciones totalmente confiables de la prueba de estabilidad de fase se basan en algoritmos de optimización global (Floudas y Gounaris, 2009), como el análisis de intervalos, para minimizar la función ΩG (ecuación 9). También se pueden usar métodos de optimización estocástica (por ejemplo, Nagatani et al., 2008), pero no proporcionan una garantía matemática de ubicar el mínimo global de la función de estabilidad de fase. De hecho, si la prueba de estabilidad de fase se realiza correctamente y siempre encuentra el mínimo global de la función ΩG , se puede usar un algoritmo de optimización local para minimizar la energía libre de Gibbs

durante el cálculo de la división de fase. La combinación de estos dos procedimientos garantiza que se encuentre el mínimo global de la energía libre de Gibbs porque, si el método de minimización local utilizado para la división de fase no ubica el mínimo global de la energía libre de Gibbs, el método de optimización global utilizado para la estabilidad de la fase. La prueba detecta este hecho e incluye una nueva fase.

La suposición de fases sólidas puras introduce una simplificación considerable, ya que la estabilidad o inestabilidad de la fase se puede determinar de manera confiable simplemente examinando la señal de Desigualdad 10, sin la necesidad de ningún método numérico. Solo es necesario probar la posible formación de todas las sales que puedan formarse a partir de los iones presentes en el sistema, en forma hidratada o no.

En resumen, aunque el método propuesto aquí solo utiliza un algoritmo de optimización local, encuentra el mínimo global de energía libre de Gibbs y, por lo tanto, proporciona soluciones correctas para los problemas de LES que contienen fases sólidas puras.

2.3. BASES CONCEPTUALES

Coagulantes

La coagulación/floculación seguida de sedimentación o flotación se usa comúnmente para tratar el agua potable. Los coagulantes más comúnmente utilizados en las plantas de tratamiento de agua son las sales de aluminio como el cloruro de polialuminio y el sulfato de aluminio. Estos compuestos son responsables de la eliminación de los sólidos en suspensión mediante la floculación, formando un lodo conocido como residuo de tratamiento de agua. (Skoronski, y otros, 2016)

La gestión de las plantas de tratamiento en el medio ambiente sigue siendo un desafío, debido a su impacto en los recursos hídricos locales.

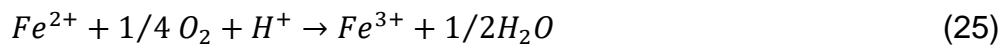
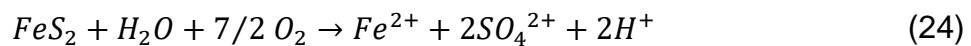
En este contexto, la toxicidad para los bentos se asocia principalmente con la disminución de la transparencia del agua o un alto nivel de sólidos suspendidos totales (TSS), que afecta al fitoplancton. También se han observado efectos tóxicos en microcrustáceos que afectan a la cadena alimentaria. Además, los iones Al^{3+} se unen fuertemente al fósforo, alterando el ciclo biogeoquímico de este macronutriente.

Los coagulantes utilizados para el tratamiento de agua y aguas residuales son predominantemente sales inorgánicas de hierro férrico y aluminio. Las sales de aluminio, incluido el sulfato de aluminio y el cloruro de aluminio, además de los reactivos de metal-ión prehidrolizados como el sulfato de polialuminio y el cloruro de polialuminio, son los coagulantes más utilizados para el tratamiento del agua (Menezes, Colling, Silva, & Dos Santos, Ferric Sulphate Coagulant Obtained by Leaching from Coal Tailings, 2017). Sin embargo, la presencia de cantidades residuales de aluminio en el agua potable ha estado implicada de forma controvertida en enfermedades neurológicas. Una posible alternativa es usar coagulantes basados en hierro, como el cloruro férrico, el sulfato férrico (FS) o el sulfato poli-férrico (PFS) en lugar de las sales de aluminio. Los coagulantes a base de hierro se producen comúnmente por disolución ácida de restos de hierro o mineral de hierro.

Es posible producir sulfato férrico (FS) como coagulante a partir de la pirita presente en los relaves de carbón mediante un proceso biohidrometalúrgico. La principal ventaja del proceso es que no requiere adición de ácido, lo que reduce los costos de producción. Bacterias acidófilas, p. *Acidithiobacillus ferrooxidans*, puede aumentar varias veces la tasa de oxidación y disolución de la pirita y puede ser muy significativo en el bioprocésamiento de relaves de carbón para la producción de coagulantes férricos. Sin embargo, este proceso puede disolver elementos indeseables de la roca sedimentaria asociada con los relaves de carbón.

Drenaje ácido de mina

Durante las operaciones mineras, los minerales que contienen sulfuro como la pirita (FeS_2) quedan expuestos y reaccionan en contacto con el oxígeno y el agua para liberar hierro, sulfato y ácidos ferrosos disueltos (Ecuación (24)). En condiciones adecuadas de O_2 disuelto, pH y actividad bacteriana (más comúnmente *Acidithiobacillus ferrooxidans*), el hierro ferroso se oxidará en hierro férrico (Ecuación 25). A valores de pH entre 2.3 y 3.5, este hierro férrico se hidroliza y precipita en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y jarosita ($\text{KFe}^{3+}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$) (Ecuación (26)), que gradualmente se descompone en ferrihidrita (generalmente descrito como $5\text{Fe}_2\text{O} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) o goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) (Ryan, Kney, & Carley, 2017).



La combinación resultante generalmente produce, pero no se limita a, alta acidez y cargas de metales que pueden afectar las funciones biológicas básicas en microbios, plantas, peces y otras formas de vida. Los métodos actuales de tratamiento químico del drenaje ácido de mina implican elevar el pH a un punto en el cual los metales pueden precipitarse de la solución. Se produce un lodo residual rico en metales como parte del proceso de precipitación, cuya eliminación hace que estos métodos de tratamiento sean costosos de operar y mantener. Los costos de eliminar el lodo pueden ser mucho más significativos que los costos directos de tratamiento químico. El lodo, que típicamente

contiene 2 a 5% de sólidos, tiene poco o ningún uso práctico o valor comercial ya que su composición química a menudo es impredecible e incontrolable, variando de un sitio a otro según la química del efluente. Una vez desechados, los lodos también presentan el riesgo de volver a liberar metales al medio ambiente.

Las tendencias recientes en la tecnología de tratamiento del drenaje ácido de mina han tratado de recuperar los metales en una forma que se puede usar y vender para subsidiar los costos del tratamiento y al mismo tiempo reducir el lodo de desecho (y los costos asociados con su manejo). De estos, la recuperación de hierro en forma de óxidos de hierro para uso como pigmentos industriales de pintura inorgánica ha demostrado ser especialmente prometedora, así como la utilización como coagulantes y catalizadores. Los óxidos de hierro se han utilizado como pigmentos de pintura durante milenios y se ven favorecidos por su falta de toxicidad, estabilidad química y disponibilidad general. Actualmente, los óxidos de hierro se obtienen mediante la extracción de fuentes naturales o se sintetizan a partir de una solución de metal en un proceso de oxidación química y precipitación basada en pH, similares a los utilizados para tratar el drenaje ácido de la mina.

Sulfatos de hierro

De acuerdo a (RRUFF, 2018), y tomando en consideración a (Sansano Caramazana, 2015), se presenta en la Tabla 1 la geoquímica de los sulfatos de hierro.

(Pohanish, 2015) en su libro "Pesticides and Agricultural Chemicals", describe las aplicaciones del sulfato de hierro(III) en alfalfa forrajera, almendras, viveros y control estructural de plagas. Este material también se usa en pigmentos, teñido textil, tratamiento de agua y decapado de metales.

Nombres comerciales, greenmaster autumn®; maxicrop moss killer®; vitax micro gran®; vitax turf tonic®

Tabla 1. Geoquímica de los sulfuros del hierro

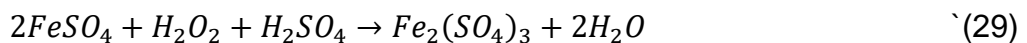
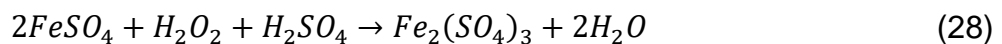
ANHIDROS	
HIERRO(III)	
Jarosita	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Natrojarosita	$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Hidrojarosita	$(H_3O^+)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Plumbojarosita	$PbFe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$
Argentojarosita	$AgFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Amoniojarosita	$(NH_4)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$
HIDRATADOS	
HIERRO(II)	
Szomolnokita	$FeSO_4 \cdot H_2O$
Rozenita	$FeSO_4 \cdot 4H_2O$
Siderotilo	$FeSO_4 \cdot 5H_2O$
Ferrohexaedrita	$FeSO_4 \cdot 6H_2O$
Melanterita	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
MIXTOS	
Halotrichita	$FeIIAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$
HIERRO(III)	
ÁCIDOS	
Butlerita	$Fe(SO_4)(OH) \cdot 2H_2O$
Parabutlerita	$Fe(SO_4)(OH) \cdot 2H_2O$
NEUTROS	
Coquimbita	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$
Kornelita	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$
Quenstedtita	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 11H_2O$
Magnesocopiapita	$MgFe_4(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$

El sulfato férrico es un polvo blanco grisáceo o cristales grumosos amarillos. Peso molecular = 399.88; Punto de ebullición = (se descompone); Punto de congelación/fusión = (se descompone) 480 ° C. Identificación de peligro (basado en el sistema de clasificación NFPA-704 M): Salud 1, Inflamabilidad 0, Reactividad 0. Ligeramente soluble en agua.

Las sales de hierro y aluminio trivalentes han sido y continúan siendo ampliamente utilizadas como coagulantes en la industria de tratamiento de agua, en particular los coagulantes de hierro producidos con cloro gaseoso según la siguiente reacción:

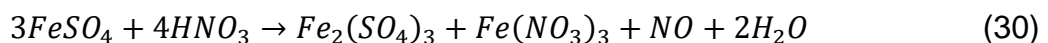


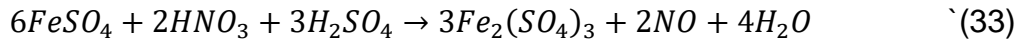
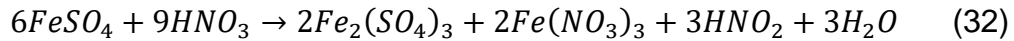
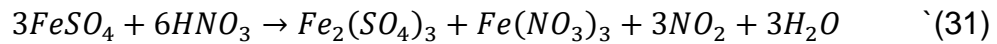
Se han realizado varios ensayos con diferentes oxidantes conocidos, como el peróxido de hidrógeno y el oxígeno, como se muestra en las siguientes reacciones



Los inconvenientes de la reacción (28) son el alto costo y la baja disponibilidad del H₂O₂. A pesar que la reacción (29) parece económica por la disponibilidad del oxígeno, sin embargo, tiene una cinética lenta, y requiere que el uso de un catalizador a temperaturas inferiores a 723 K.

Al utilizar ácido nítrico como reactivo oxidante en presencia y en ausencia de ácido sulfúrico, el proceso de oxidación produce las siguientes reacciones:





Esta oxidación del sulfato de hierro por el ácido nítrico es una reacción rápida. Se ha estudiado la cinética de la reacción de oxidación para optimizar las condiciones de operación.

Reacciones de hidrólisis

Debido a que IUPAC no ha definido explícitamente los símbolos y la terminología para las constantes de equilibrio de las reacciones en solución acuosa, en la presente investigación se adopta las convenciones utilizadas en "Chemical Thermodynamic of iron" (Perrone, 2013). Para algunas reacciones simples, puede haber diferentes formas correctas de indexar una constante de equilibrio. A veces puede ser preferible indicar el número de la reacción a la que se refieren los datos, especialmente en los casos en que se discuten varios ligandos que podrían confundirse. Por ejemplo, para el equilibrio.



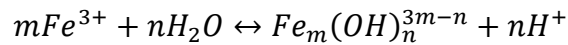
Tanto $\beta_{q,m}$ como β (ecuación 34) serían adecuados. En general, K se usa para la constante de formación consecutiva o por pasos, y β se usa para la constante de formación acumulada o global. En el siguiente esquema, solo se dan cargos por las especies químicas reales, pero se omiten para las especies que contienen símbolos generales (M, L).

Las ecuaciones se expresan en términos de concentraciones (cantidad de sustancia) (es decir, $[X] \equiv c_X$ y las constantes son K_c); pero la nomenclatura paralela también establece los equilibrios expresados mediante molalidades (K_m) o usando actividades en la constante de equilibrio termodinámico (K^0). La unidad para

$$K_c = \prod_B C^{v_B}$$

Es $(mol \cdot dm^{-3})^{\sum v_B}$

Los equilibrios de hidrólisis están representados por la ecuación generalizada:



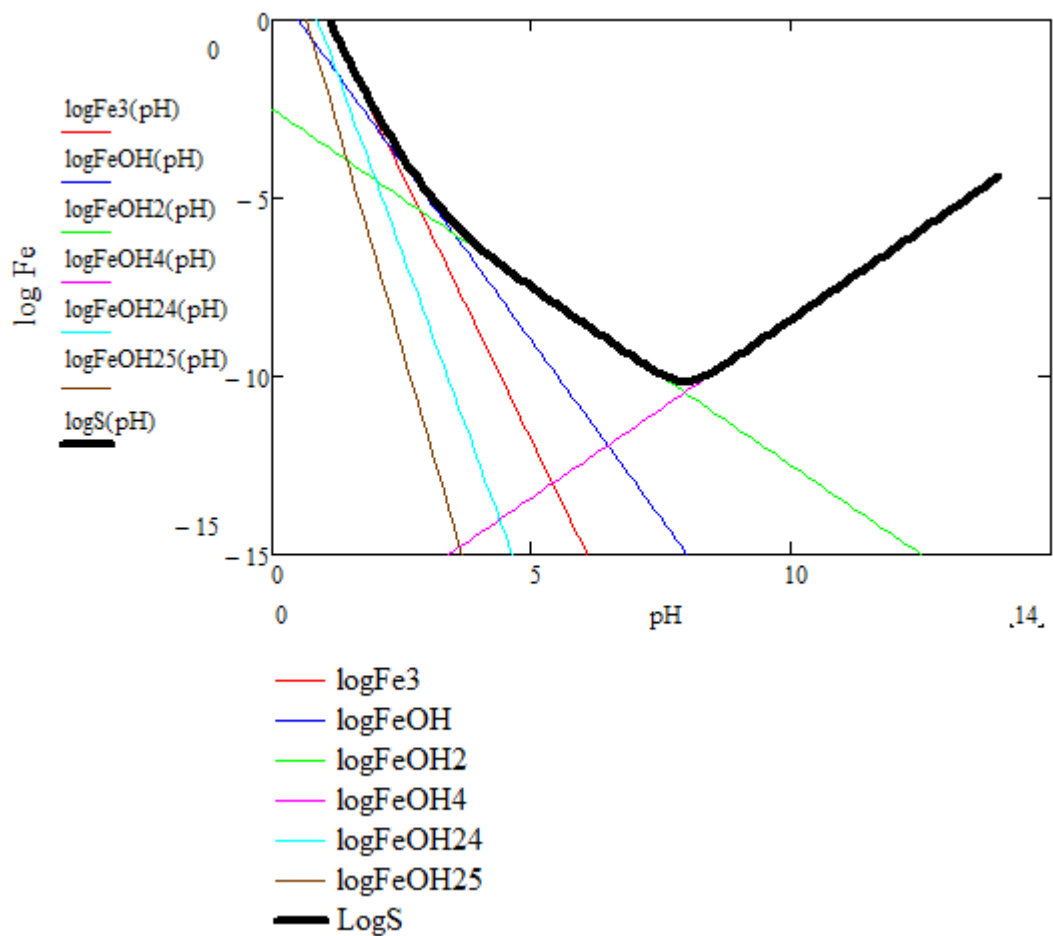
Para los cuales se ha reportado la existencia de las siguientes especies acuosas (n, m): (1,1); (2,1); (3,1); (4,1); (2,2); y (4,3). Debido a la insolubilidad de las fases sólidas de hidróxido/óxido de hierro (III), las constantes de hidrólisis para las especies (3,1) y (4,1) están disponibles solo a partir de estudios de solubilidad y, por lo tanto, no se conocen con exactitud, principalmente porque los sólidos generalmente no son cristalinos a bajas temperaturas y las velocidades de disolución son muy lentas, pero también debido a los problemas típicos de la extracción de constantes de solubilidad para especies metálicas multihidrolizadas en solución para óxidos/hidróxidos metálicos altamente insolubles.

El efecto del pH en el aumento de soluto-solubilidad proporciona información útil sobre el mecanismo de la interacción entre el soluto y las partículas en el agua. Por lo tanto, es instructivo evaluar la concentración total de todas las especies de Fe (III) presentes, así como proporcionar una representación gráfica de las concentraciones de especies de Fe (III) individuales presentes en varios valores de pH. En la Gráfica 1 se presenta un diagrama de solubilidad de Fe (III) en agua en equilibrio con Fe amorfo recién precipitado $(OH)_3$ (.) en función de pH.

Tabla 2. Reacciones de hidrólisis de hierro (III)

	$-\log K$	$-\log \beta_{n,m}$
$Fe^{3+} + H_2O \rightarrow FeOH^{2+} + H^+$	2.2	2.75
$FeOH^{2+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2^+ + H^+$	3.5	
$Fe(OH)_2^+ + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + H^+$	6	
$Fe(OH)_3 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_4^- + H^+$	10	
$2Fe^{3+} + 2H_2O \rightarrow Fe_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	2.9	2.85
$3Fe^{3+} + 4H_2O \rightarrow Fe_3(OH)_4^{5+} + 4H^+$	6.3	5.64

Referencia: Chemical Thermodynamic of iron (Perrone, 2013), Hydrolysis of inorganic iron (III) salts (Flynn, 1984)



Gráfica 1. Solubilidad del hierro en agua

2.4. HIPÓTESIS DE LA INVESTIGACIÓN

2.4.1. Hipótesis general

El sulfato de hierro (III) contenido en el drenaje ácido de mina puede ser recuperado a partir de una precipitación selectiva y ser reutilizado como coagulante

2.4.2. Hipótesis específicas

- Mediante el diagrama de precipitación se establece el pH de precipitación selectiva del hierro(III) del drenaje ácido de mina de una muestra sintética.

- La concentración del ácido sulfúrico influye en la obtención del sulfato de hierro(III) en la concentración adecuada para ser utilizado como coagulante.
- El hidróxido de hierro(III) en su forma monohidratada $\text{FeO}(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ permite la solubilidad en la solución de ácido sulfúrico.
- La solubilidad del hidróxido de hierro(III) que se encuentra en la fase sólida es determinada por el tiempo de contacto.
- El sulfato de hierro (III) obtenido mediante la precipitación selectiva del drenaje ácido de mina, elimina de turbidez del agua mediante una sedimentación batch.

Tomando en consideración las definiciones de (Wackerly, Mendenhall, & Scheaffer, 2010) y (Gutiérrez & De la Vara, 2012) si se establece el modelo estadístico como la función:

$$Y_{ij} = \mu + \tau_i + \varepsilon_{ij} \quad (35)$$

Donde para:

$$i = 1, 2, \dots, k \quad \text{y} \quad j = 1, 2, \dots, n_i$$

k = número de poblaciones.

n = número de observaciones.

Y_{ij} = la j -ésima observación de la población (tratamiento) i ,

μ = la media general,

τ_i = efecto no aleatorio del tratamiento i , donde

$$\sum_{i=1}^k \tau_i = 0$$

ε_{ij} = error aleatorio distribuidas normalmente.

Donde la hipótesis nula (H_0) se establece como:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_k$$

y es equivalente a:

$$H_0: \tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_k = 0$$

y la hipótesis alterna o hipótesis de investigación H_A) se establece como:

$$H_A: \mu_i \neq \mu_{i'}$$

Para alguna $i \neq i'$, el cual es equivalente a

$$H_A: \tau_i \neq 0$$

Para alguna i , $1 \leq i \leq k$

H_0 = Hipótesis nula

H_0 = No existe efecto en la relación de sulfato ferroso/peróxido de hidrógeno.

H_A = Al menos dos tratamientos son diferentes.

Si el valor es menor de 0.05 rechazar H_0 , en caso contrario no se rechaza H_0 .

El valor de probabilidad, como lo describe (Uriel, 2017) que se representa por lo general como valor-p, o simplemente p, se designa en la literatura científica también como, nivel de significación crítico o probabilidad exacta de cometer un error de tipo I, y se define como el valor de más bajo nivel de significación a la cual puede ser rechazada una hipótesis nula. Al ser una probabilidad, P puede tomar cualquier valor entre 0 y 1. Los valores cercanos a 0 indican que es poco probable que la diferencia observada se deba al azar, mientras que un valor P cercano a 1 sugiere que no hay diferencia entre grupos distintos de los debidos a variación aleatoria. En pocas palabras, sin embargo, el valor P mide la fuerza de la evidencia contra la hipótesis nula.

Tenga en cuenta que el objetivo de la prueba de hipótesis no es 'aceptar' o 'rechazar' la hipótesis nula. Más bien, es simplemente para medir qué tan probable es que la diferencia observada sea genuina si la hipótesis nula es verdadera.

Calculado el valor-p, la hipótesis nula se rechaza para cualquier nivel de significación α , en donde el $valor - p \leq \alpha$, si por el contrario, el $valor - p > \alpha$ la hipótesis nula no se rechaza. Por lo tanto, el valor-p es

un indicador del nivel de admisibilidad de la hipótesis nula. Si, el valor-p es mucho más grande, se establece con mayor evidencia la hipótesis nula.

El valor-p, ha evolucionado el contraste de la hipótesis gracias a las aplicaciones computacionales, que nos permiten calcular este valor. (Minitab Inc., 2017), tiene establecido esta función en sus diferentes aplicaciones, y nos permite analizar los niveles de significancia con los cuales se pueden aceptar la hipótesis alterna o rechazar la hipótesis nula.

(Blume, D'Agostino, Dupont, & Greevy, 2018), establece que el valor-p abunda en la literatura científica y se han convertido en la herramienta esencial del investigador para resumir cuándo los datos son incompatibles con la hipótesis nula. Aunque los valores p son ampliamente reconocidos como herramientas imperfectas para esta tarea, el impacto de sus defectos en la inferencia científica sigue siendo objeto de acalorado debate. El debate sobre el uso adecuado y la interpretación del valor-p ha obstaculizado y dividido a la comunidad estadística. Los temas recurrentes incluyen la diferencia entre significación estadística y científica, la interpretación errónea de rutina de valores de p no significativos, la naturaleza poco realista de una hipótesis de punto nulo y los desafíos con comparaciones múltiples. Sin una alternativa ampliamente aceptada para promover, los estadísticos deben modificar la manera en que se aplican e interpretan los valores p. Algunos incluso han sugerido que el problema radica en la instrucción: los valores de p están bien, simplemente se utilizan ampliamente.

2.5. VARIABLES E INDICADORES

La operacionalización de las variables se infiere tomando en consideración las variables independientes que comprenden el pH de la precipitación selectiva del hierro(III) en el drenaje ácido de mina, la concentración del ácido sulfúrico para la solubilidad del hidróxido de hierro(III) y la formación del sulfato de hierro(III), la humedad del hidróxido de hierro (III) y el tiempo de solubilidad del hidróxido de hierro(III). La variable dependiente o variable objetivo es el porcentaje de hierro(III) en la

solución del sulfato de hierro(III) que se empleará como floculante. La operacionalización de variables se presenta en la siguiente Tabla.

Tabla 3. Operacionalización de variables

Independientes				
VARIABLES	DEFINICIÓN	INDICADOR	UNIDAD	FUENTE
pH	La cantidad de pH se define en términos de la actividad de los iones de hidrógeno (1+) (iones de hidrógeno) en solución:	3 a 4	Unidades de pH	pHmetro
Concentración	Concentración de la solución de ácido sulfúrico en porcentaje en volumen/volumen	30 a 40	Porcentaje	Cálculos volumétricos
Humedad	Agua que impregna al hidróxido de hierro (III)	10 a 20	Porcentaje	Diferencia de peso
Tiempo	Período determinado durante el que se realiza la solubilidad del hidróxido de hierro(III)	5 a 10	Minutos	Cronómetro
Dependientes				
VARIABLES	DEFINICIÓN	INDICADOR	UNIDAD	FUENTE
Porcentaje de Hierro(III) en la solución de sulfato de hierro(III)	Concentración del catión hierro(III) en porcentaje en peso contenido en la solución de sulfato de hierro(III)	13	Porcentaje	Absorción Atómica

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

3.1. TIPO DE INVESTIGACIÓN

Considerando los tipos de investigación básica y aplicada, la presente investigación corresponde al tipo aplicada, dado que se trata de resolver un problema concreto sobre la utilización del drenaje ácido de mina mediante una precipitación selectiva y la utilización de los metales pesados concretamente el hierro como coagulante en el tratamiento de las aguas y aguas residuales.

3.2. NIVEL DE INVESTIGACIÓN

De acuerdo a los alcances de los procesos de la investigación cuantitativa considerando los niveles de la investigación como: exploratorios, descriptivos, correlacionales y explicativos, (Hernández Sampiere, Fernández Collado, & Baptista Lucio, 2016) se considera el desarrollo de esta investigación como correlacional, por cuanto tiene por finalidad de maximizar el porcentaje de Hierro (III) en la solución de sulfato de hierro (III) modificando la concentración de la solución de ácido sulfúrico, el pH, tiempo y humedad.

3.3. MÉTODOS DE INVESTIGACIÓN

El método de investigación, desarrollado en la presente tesis, corresponde al método experimental, para lo cual se consideró el Diseño Experimental Robusto, definido por Taguchi, y desarrollado a través de su publicación habiendo sido aplicado en muchos procesos y que se encuentran desarrollados en el Minitab 18, utilizando matrices ortogonales y aplicando principios de ingeniería y estadísticas.

3.4. DISEÑO DE INVESTIGACIÓN

De acuerdo a (Hernández Sampieri, Fernández Collado, & Baptista Lucio, 2014) el desarrollo del diseño de la investigación fue de tipo experimental, considerando el control de las variables concentración de la solución de ácido sulfúrico, pH, tiempo y humedad., midiéndolas en el desarrollo de la investigación y analizadas en forma prospectiva, ejerciendo un control sobre las variables, la posibilidad de la inspección, calibración y revisión de los equipos e instrumentos de medición como son el potenciómetro, el cronómetro y espectrofotómetro de absorción atómica, pudiendo minimizar las diferencias entre las observaciones y el sesgo de selección y medición. Según el número de mediciones, que se realizó en función del tiempo, fue un diseño de investigación longitudinal.

3.5. POBLACIÓN Y MUESTRA

Se considera una muestra no probabilística (Hernández Sampiere, Fernández Collado, & Baptista Lucio, Metodología de la investigación, 2010).

Se requiere una muestra representativa que cumpla con los componentes del drenaje acido de mina. La preparación de las muestras sintéticas están respaldadas por diferentes trabajos de investigación que consideran este procedimiento (Luptakova, Balintova, Jencarova,

Macingova, & Prascakova, 2010), (Cheng, Jang, Dempsey, & Logan, 2011) (Cheng, Dempsey, & Logan, 2007). (Amin, Alazba, & Manzoor, 2014)

3.6. TÉCNICAS E INSTRUMENTOS DE RECOLECCIÓN DE DATOS

Espectrofotometría de absorción atómica.

Este método consiste en la medición de las especies atómicas por su absorción a una longitud de onda particular. La especie atómica se logra por atomización de la muestra, siendo los distintos procedimientos utilizados para llegar al estado fundamental del átomo lo que diferencia las técnicas y accesorios utilizados. La técnica de atomización usada es la de Absorción atómica con llama, que nebuliza la muestra y luego la disemina en forma de aerosol dentro de una llama de aire acetileno. El equipo utilizado es un modelo Shimadzu AA-6800F, instalado en la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Centro del Perú.

Potenciometría

Esta técnica, empleando un instrumento potenciométrico determina la actividad de iones hidrógeno, con sensibilidad para reproducir pH de 0.005 unidades usando un electrodo indicador al ión hidrógeno como un electrodo de vidrio y un electrodo de referencia apropiado, detectando el aparato el potencial en milivolts (mV) y en unidades de pH.

El medidor de pH de laboratorio utilizado en la presente investigación es un modelo Lab 850 de Schott Instruments con un rango de dimensión de pH de -2.00...+19.999 con una exactitud de +/- 0.005 y temperatura del medio a medir de +15 °C ...+35 °C.

Para las pruebas de pH se utiliza ampliamente el electrodo de vidrio porque da una respuesta inmediata a los cambios rápidos de la actividad del ión hidrógeno aun en soluciones poco reguladas,

mediante el desarrollo de un potencial eléctrico en la interface vidrio/liquido.

El equipo previo a ser utilizado ha sido calibrado adecuadamente con soluciones tamponadas Schott de valores de pH de 2.000, 4.010, 7.000 y 10.011.

A temperatura constante, este potencial varía linealmente con el pH de la solución que está siendo medida, además de que este electrodo no lo perturban los agentes de oxidación o de reducción. El cambio de potencial por unidad de pH es conocido como la pendiente del electrodo (la pendiente de un electrodo al 100 % de eficiencia varia en el orden de 59.16 mV por unidad de pH a una temperatura de 25 °C. De acuerdo con la respuesta Nernst teórica). Este valor se incrementa con la temperatura. Una pendiente teórica se conoce como la pendiente de Nernst, y es idéntica a la desarrollada por el electrodo de Hidrógeno. Los valores de la pendiente de los electrodos de pH se aproximan muy cercanamente a los valores teóricos.

Picnometría

Para poder determinar la densidad de líquidos y la masa específica la picnometría es una técnica de laboratorio utilizada. Puede también determinarse la masa específica y la densidad de sólidos, debiendo antes ser disuelto. El picnómetro utilizado para utilizar esta técnica es una vidriera especial utilizada en la picnometría, que posee bajo coeficiente de dilatación. El agua se utiliza como sustancia estándar en la picnometría, y cuenta con un termómetro incorporado para determinar la densidad a una temperatura especificada.

La densidad del sulfato férrico es de 1.58 g/cm³, para una concentración de 40 % en peso.

Prueba de sedimentación Batch

Para evaluar el sulfato de hierro(III) como coagulante se realizó las pruebas de sedimentación batch, para lo cual se utilizó un sedimentador batch de una altura de 150 cm, con un diámetro de 6 cm como se muestra en la figura.



Ilustración 2. Prueba de sedimentación batch

3.7. PROCEDIMIENTOS DE RECOLECCIÓN DE DATOS

Fuentes de la información

La recolección de datos primarios, en la presente investigación, están referidos a observación del pH, a la cantidad y concentración del ácido sulfúrico, el tiempo de la disolución de la fase sólida del hidróxido

de hierro (III) y la cuantificación del sulfato de hierro (III) que se debería formar cumpliendo las condiciones necesarias para constituir un coagulante. En el aspecto de la metrología se requerirá de la espectrofotometría de absorción atómica, espectrofotometría de infrarrojo con transformada de Fourier, Nefelometría y potenciometría.

La recolección de datos secundarios, se realizará a través de las publicaciones en las revistas especializadas correspondientes a Elsevier, American Chemical Society y Aiche Journal.

Diseño del experimento

El diseño del experimento en la presente investigación corresponde a la preparación de la muestra sintética del drenaje ácido de mina dado de que se tienen que reproducir los datos en diferentes pruebas, eliminando algunas interferencias que las muestras reales tienen. Para la precipitación selectiva del drenaje ácido de mina se instalará un reactor batch con agitación magnética y control de las revoluciones, con calefacción controlada e instalada en línea un pHmetro y un medidor de temperatura para controlar un proceso isotérmico. La solubilidad del hidróxido de hierro(III) para alcanzar la concentración adecuada para ser considerada como coagulante se realizará también en un reactor batch con agitación y control del pH y la concentración del ácido sulfúrico.

Para la evaluar el sulfato de hierro(III) como coagulante se consideró las pruebas de sedimentación tomando en consideración las publicaciones del International Water Association (IWA), en "Experimental methods in wastewater treatment" (Loosdrecht, Nielsen, Lopez-Vazquez, & Brdjanovic, 2016) y los cálculos realizados en "A new approach to define batch settling curves for analyzing the sedimentation characteristics" (Garmsiri & Shirazi, 2012).

3.8. TÉCNICAS DE PROCESAMIENTO Y ANÁLISIS DEL RESULTADO

Método de Taguchi

El método de ingeniería de calidad propuesto por Taguchi se conoce comúnmente como el método de Taguchi o enfoque de Taguchi. Su enfoque proporciona una nueva estrategia experimental en la que se utiliza una forma modificada y estandarizada de diseño de experimento (DOE). En otras palabras, el enfoque de Taguchi es una forma de DOE con principios de aplicación especiales. Esta técnica ayuda a estudiar el efecto de muchos factores (variables) sobre la característica de calidad deseada más económicamente. Al estudiar el efecto de los factores individuales en los resultados, se puede determinar la mejor combinación de factores. Taguchi diseña experimentos utilizando tablas especialmente construidas conocidas como "matriz ortogonal" (OA). El uso de estas tablas hace que el diseño de experimentos sea muy fácil y consistente y requiere un número relativamente menor de ensayos experimentales para estudiar todo el espacio de parámetros. Como resultado, se puede lograr un ahorro de tiempo, costo y trabajo. Los resultados experimentales se transforman luego en una relación señal/ruido (S/N). Taguchi recomienda el uso de la relación S/N para medir las características de calidad que se desvían de los valores deseados. Por lo general, hay tres categorías de características de calidad en el análisis de la relación S/N, es decir, la más baja, la mejor, la más alta y la mejor nominal. La relación S/N para cada nivel de parámetros de proceso se calcula en base al análisis S/N. Independientemente de la categoría de la característica de calidad, una mayor relación S/N corresponde a las características de mejor calidad. Por lo tanto, el nivel óptimo de los parámetros del proceso es el nivel con la mayor relación S/N. Además, se realiza un análisis estadístico de la varianza (ANOVA) para ver qué parámetros del proceso son estadísticamente significativos. Con los análisis S/N y ANOVA, se puede predecir la combinación óptima de los parámetros del proceso. Finalmente,

se realiza un experimento de confirmación para verificar los parámetros de proceso óptimos obtenidos del diseño de parámetros.

Son múltiples las aplicaciones que se han desarrollado mediante el método de Taguchi, de las cuales podemos mencionar la optimización de la adsorción de iones de Pb (II) en adsorbentes de nanohidroxiapatita mediante la aplicación del método de Taguchi, (Googerchian, Mohed, Emadi, & Asgari, 2018), mejora en la pureza de fase y el rendimiento de la esmectita sintetizada hidrotermalmente usando el método de Taguchi (Yu & Liu, 2018), generación termoeléctrica para la recuperación de calor residual: aplicación de un enfoque de optimización del diseño del sistema a través del método Taguchi (Ji, y otros, 2018), Optimización de la eliminación simultánea de la mezcla binaria de tintes índigo de carmín y naranja de metilo por nanopartículas de hidróxido de cobalto a través del método Taguchi (Zolgharnein & Rastgordani, 2018; Agencia Iberoamericana para la difusión de la Ciencia y la Tecnología, 2018).

Taguchi construyó un conjunto especial de diseños generales para experimentos factoriales que cubren muchas aplicaciones (Ghani, Jamaluddin, Rahman, & Deros, 2013), la siguiente Ilustración, representa estas características.

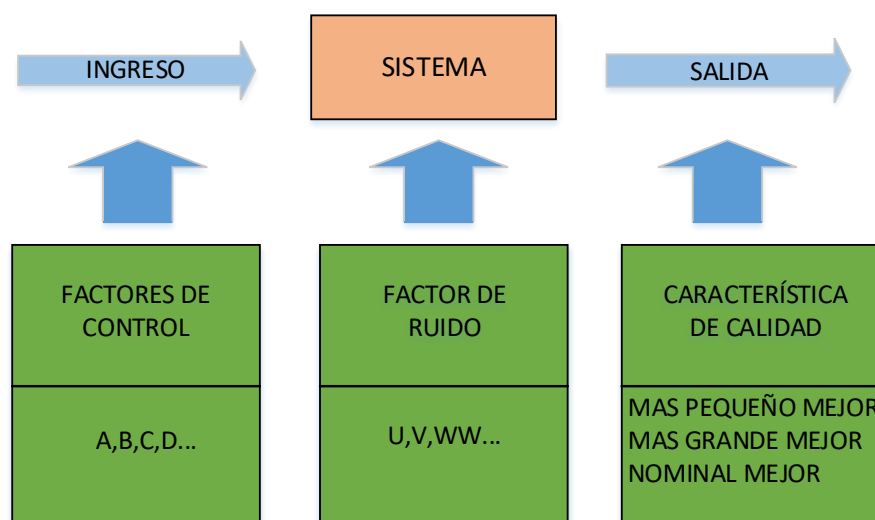


Ilustración 3. Método de Taguchi, característica del factor.

Para el desarrollo de la presente investigación se considera la sistematización realizada en el Minitab 18 del procedimiento general del método de Taguchi, el cual se representa en la siguiente ilustración.

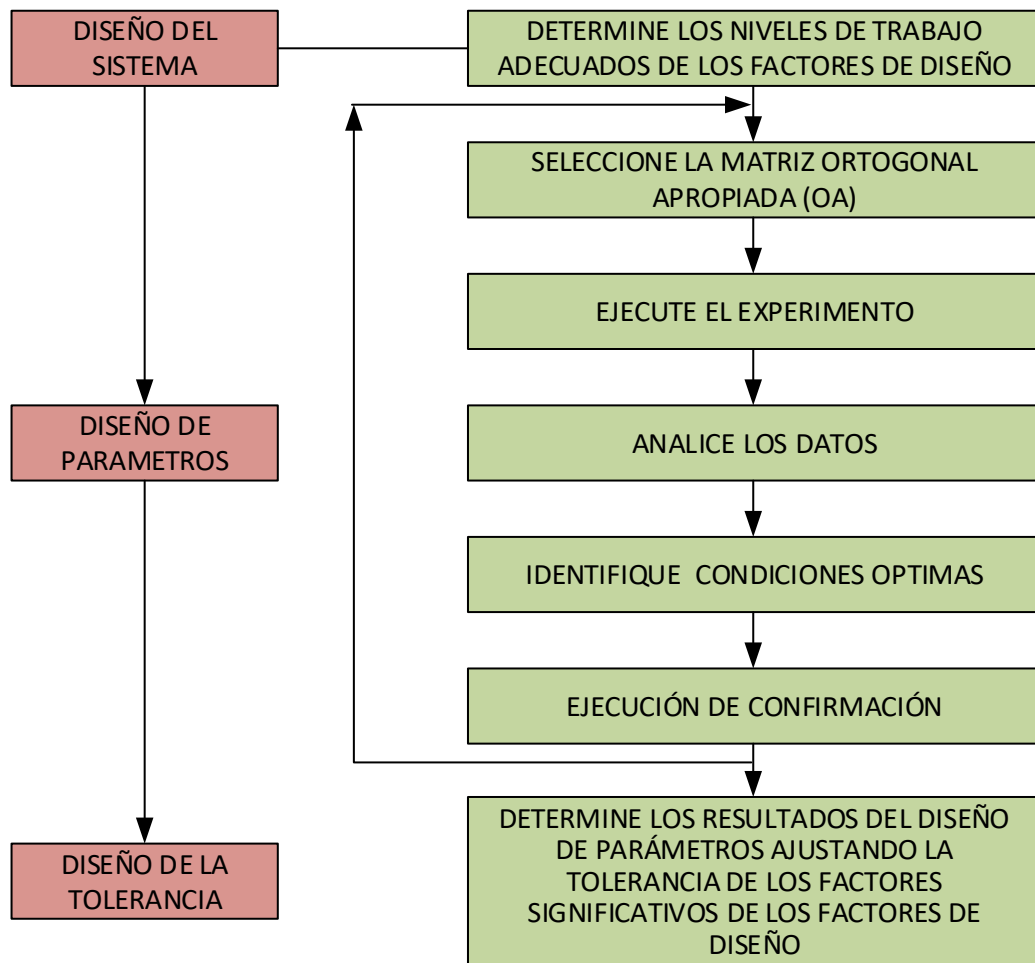


Ilustración 4. Procedimiento del Método de Taguchi

Considerando el arreglo de Taguchi de dos niveles y cuatro factores los cuales comprenden el pH, la concentración de ácido sulfúrico, la humedad y el tiempo con un total de ocho corridas experimentales.

Tabla 4. Diseño de Taguchi. $L8(2^4)$, con 4 factores y 8 corridas para la obtención del sulfato de hierro(III).

		FACTORES			
		A	B	C	D
CORRIDAS	1	-	-	-	-
	2	-	-	+	+
	3	-	+	-	+
	4	-	+	+	-
	5	+	-	-	+
	6	+	-	+	-
	7	+	+	-	-
	8	+	+	+	+

Donde (-) representa el nivel inferior y (+) representa el nivel superior.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN

4.1. PRESENTACIÓN, ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE LOS DATOS.

La precipitación selectiva del drenaje ácido de mina de la muestra sintética se realizó variando los niveles de pH con la finalidad de precipitar selectivamente el sulfato de hierro(III), el sulfato de cobre y el sulfato de zinc con hidróxido de calcio, de acuerdo al perfil de pH determinado mediante el diagrama de precipitación que se muestra en la ilustración 5.

El pH inicial se ajustó a un valor de 1.5 con ácido sulfúrico hasta tener una solución clara y completamente con iones de Fe^{+++} , Cu^{++} y Zn^{++} mediante el peróxido de hidrógeno para oxidar completamente el ión Fe^{++} , una vez alcanzada estas condiciones se agregó una solución de hidróxido de calcio recién preparada y saturada, conocida como lechada de cal, hasta alcanzar la precipitación en un rango de pH de 3 a 4, una vez alcanzada la precipitación, se procedió a la sedimentación del precipitado, y se tomaron las muestras de la solución, cuyos resultados del análisis se encuentra en el Anexo A y se muestran en la ilustración 4 y en las Tablas 5, 6 y 7.

Tabla 5. Precipitación selectiva del hierro

Muestra	pH	mg de hierro
1	3.0	92.000
2	3.5	0.7942
3	5.0	0.0400

Tabla 6. Precipitación selectiva del cobre

Muestra	pH	mg de cobre
1	3.0	26.6000
2	3.5	26.2108
3	5.0	6.3028

Tabla 7. Precipitación selectiva del zinc

Muestra	pH	mg de zinc
1	3.0	57.6150
2	3.5	54.3050
3	7.0	1.045

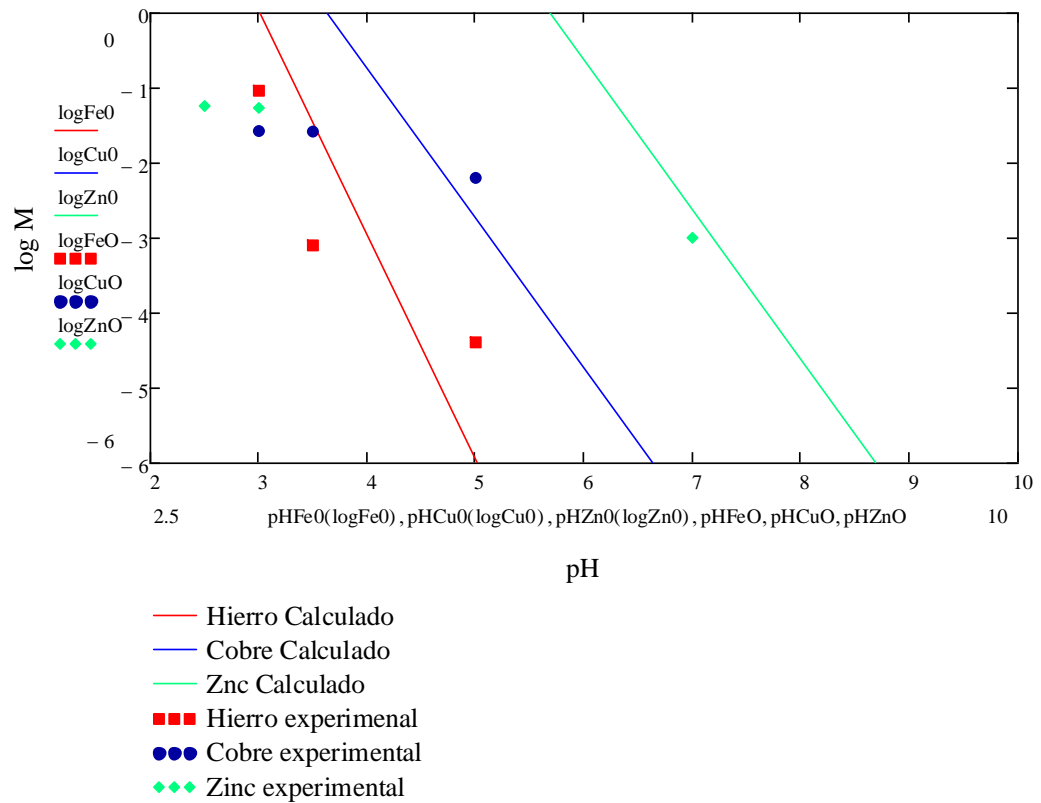
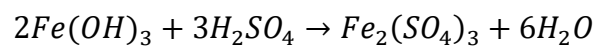


Ilustración 5. Diagrama de precipitación selectiva del drenaje ácido de mina.

Una vez obtenida el hidróxido de hierro(III), mediante la precipitación selectiva se procede a la obtención del sulfato de hierro(III) para lo cual se considera la manipulación de las variables independientes que son el pH para la precipitación del hidróxido de hierro (III), la solución del ácido sulfúrico para convertir a sulfato de hierro(III) mediante la siguiente reacción:



Se consideró también dentro de las variables independiente la humedad del precipitado de hidróxido de hierro(III) así como el tiempo de la solubilidad.

Aplicando el diseño experimental de Taguchi, para cuatro factores se tienen los resultados en la tabla 8

Tabla 8. Resultados del diseño experimental para la obtención del sulfato de hierro(III) mediante la precipitación selectiva

	pH	Ácido sulfúrico % (V/V)	Tiempo, minutos	Humedad en porcentaje	Porcentaje de Fe ⁺⁺⁺
1	3	30	5	10	4.97
2	3	30	10	20	3.33
3	3	40	5	20	6.63
4	3	40	10	10	3.84
5	4	30	5	20	4.53
6	4	30	10	10	6.93
7	4	40	5	10	13.56
8	4	40	10	20	12.82

Prueba de sedimentación batch

Para evaluar el sulfato de hierro(III) como coagulante se realizó las pruebas de sedimentación batch.

La muestra a tratar fue bentonita pulveriza a malla 200 con un peso constante de 3.0 gr para cada una de las pruebas, las cuales formaron partículas como se muestra en la figura.



Ilustración 6. Prueba de sedimentación batch

Se midió la velocidad de sedimentación considerando muestras de 20 mg, 50 mg y 100 mg por litro de sulfato de hierro(III) obtenido por precipitación selectiva del drenaje ácido de mina.

La sedimentación de la muestra sin coagulante no forma fases de separación, y el tiempo de sedimentación fue de 300 minutos para una altura efectiva de la solución de 140 cm.

La muestra 1 se trató con 20 mg/L de sulfato de hierro(III) obtenido mediante la precipitación del drenaje ácido de mina y los resultados se muestran en la Tabla 9.

La muestra 2 se trató con 50 mg/L de sulfato de hierro(III) obtenido mediante la precipitación del drenaje ácido de mina y los resultados se muestran en la Tabla 10.

La muestra 3 se trató con 100 mg/L de sulfato de hierro(III) obtenido mediante la precipitación del drenaje ácido de mina y los resultados se muestran en la Tabla 11.

Tabla 9. Prueba de sedimentación batch 20 mg/L de sulfato de hierro(III)

Tiempo, min.	Altura, cm
0	140
15	120
30	100
45	80
60	58
75	50
90	40
105	30
120	20
135	19
150	15

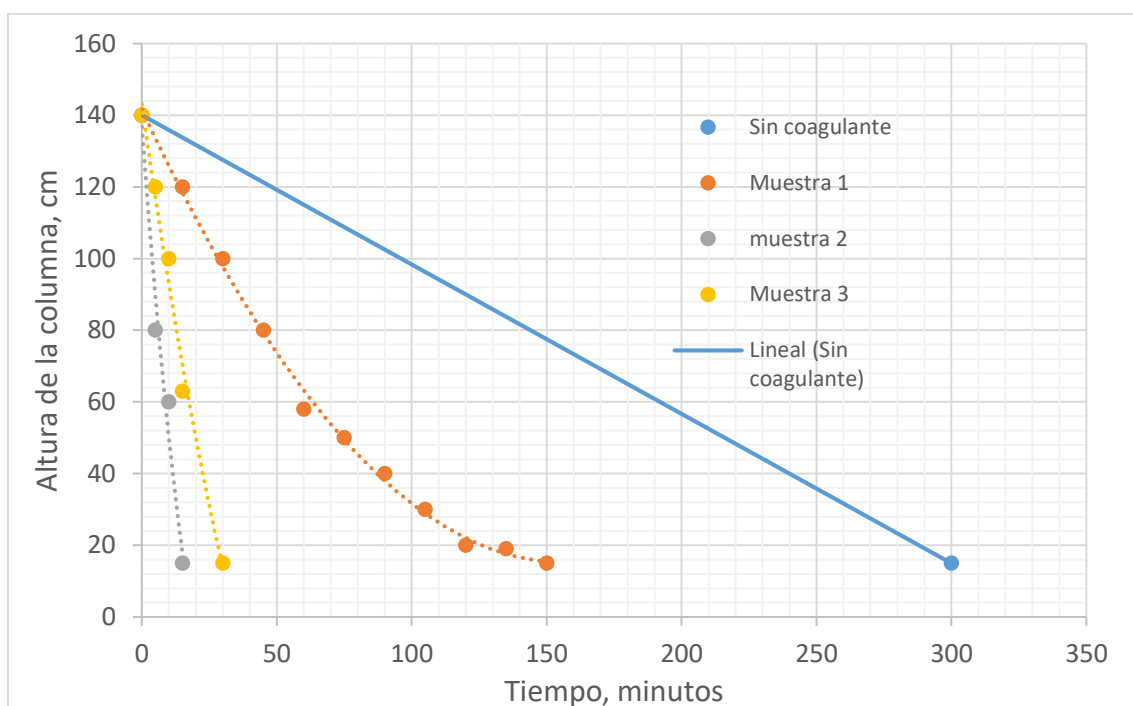
Tabla 10. Prueba de sedimentación batch 50 mg/L de sulfato de hierro(III)

Tiempo, min.	Altura, cm
0	140
5	80
10	60
15	15

Tabla 11. Prueba de sedimentación batch 100 mg/L de sulfato de hierro(III)

Tiempo, min.	Altura, cm
0	140
5	120
10	100
15	63
30	15

Los datos de la prueba de sedimentación se representan en la siguiente gráfica.



Gráfica 2. Prueba de sedimentación batch

4.2. PROCESO DE LA PRUEBA DE HIPÓTESIS

En la presente investigación un análisis de varianza (ANOVA) prueba la hipótesis de que las medias de dos o más poblaciones son iguales. Los análisis de varianza evalúan la importancia del pH, concentración del ácido sulfúrico, tiempo de solubilidad y humedad del hidróxido de hierro(III) como factores en la obtención de sulfato de hierro(III) al comparar las medias de la variable de respuesta en los diferentes niveles de los factores. La hipótesis nula establece que todas las medias de la población (medias de los niveles de los factores) son iguales mientras que la hipótesis alternativa establece que al menos una es diferente.

Para realizar el análisis de varianza, se considera el porcentaje de hierro (III) en la solución de sulfato de hierro (III) como la variable de respuesta continua y los factor categórico con dos niveles, el pH comprendido entre 3 y 4, la concentración de ácido sulfúrico comprendido entre 30 y 40 % (v/v), el tiempo a considerar para la solubilidad del hidróxido de hierro(III) y la humedad del hidróxido de hierro (III).

La población para el análisis de varianza está establecido por el modelo de Taguchi para cuatro factores y desarrollado por el Minitab 18, datos de poblaciones que sigan una distribución aproximadamente normal con varianzas iguales entre los niveles de factores. Sin embargo, los procedimientos de ANOVA funcionan bastante bien incluso cuando se viola el supuesto de normalidad, a menos que una o más de las distribuciones sean muy asimétricas o si las varianzas son bastante diferentes. Las transformaciones del conjunto de datos original pueden corregir estas violaciones.

La ilustración 7 y 8 muestran los estándares desarrollados por Taguchi en el Minitab 18, los cuales constituyen el punto de partida para el desarrollo de la prueba de hipótesis.

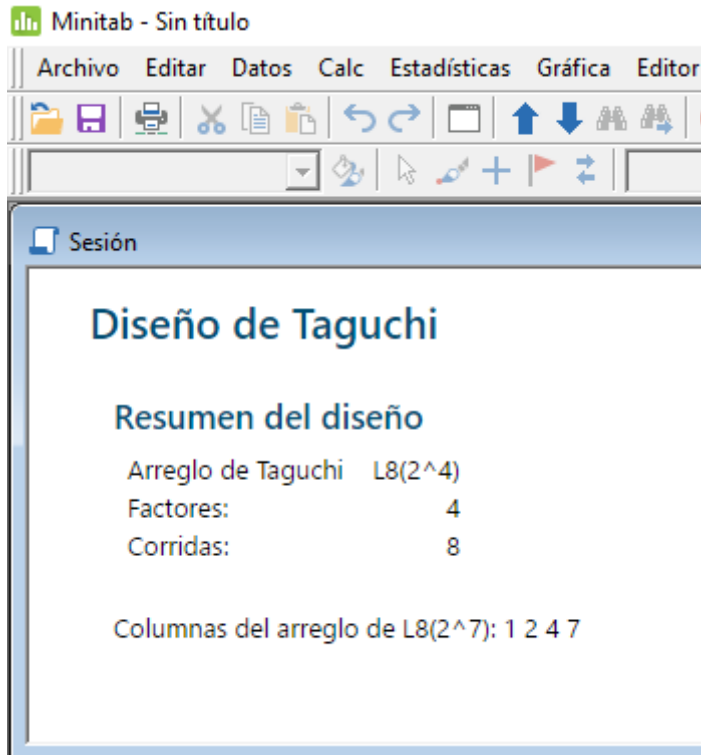


Ilustración 7. Resumen del diseño de Taguchi

Referencia: (Minitab Inc., 2017)

Hoja de trabajo 1 ***

↓	C1	C2	C3	C4	C5
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	
2	1	1	2	2	
3	1	2	1	2	
4	1	2	2	1	
5	2	1	1	2	
6	2	1	2	1	
7	2	2	1	1	
8	2	2	2	2	
9					

Pro... [Icons]

Hoja de trabajo actual: Hoja de trabajo 1

Ilustración 8. Matriz Ortogonal

Si el valor p es menor que el nivel de significancia, entonces se concluye que al menos una media de durabilidad es diferente.

El nombre "análisis de varianza" se basa en el enfoque en el cual el procedimiento utiliza las varianzas para determinar si las medias son diferentes. El procedimiento funciona comparando la varianza entre las medias de los grupos y la varianza dentro de los grupos como una manera de determinar si los grupos son todos parte de una población más grande o poblaciones separadas con características diferentes.

4.3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 12. Señal a ruido S/N

Relación de señal a ruido	Meta del experimento	Características de los datos	Fórmulas de relaciones de señal a ruido
Más grande es mejor	Maximizar la respuesta	Positivos	$S/N = -10 \cdot \log(\sum(1/Y^2)/n)$ $SN = -10 \cdot \log\left(\sum\left(\frac{1}{Y^2}\right)/n\right)$
Nominal es mejor	desviación es estándar solamente.	Positivos, cero o negativos	$S/N = -10 \cdot \log(\sigma^2)$
Nominal es mejor (predeterminado)	medias y desviación es estándar	desviación estándar es cero cuando la media es cero	$S/N = 10 \times \log((\bar{Y}^2) \div \sigma^2)$ La fórmula ajustada es: $S/N = 10 \times \log((\bar{Y}^2 - s^2 \div n) \div s^2)$
Más pequeño es lo mejor	Minimizar la respuesta	valor objetivo de cero	$S/N = -10 \cdot \log(\sum(Y^2)/n)$

Referencia: (Minitab Inc., 2017)

De acuerdo a lo establecido en la Tabla 12 de la señal a ruido S/N del Método de Taguchi, la meta del experimento es maximizar la respuesta,

dado de que nuestra variable objetivo o variable dependiente es el porcentaje de hierro(III) en la solución de sulfato de hierro(III) lo que se pretende es maximizar este porcentaje modificando las variables independientes que son el pH, la concentración de ácido sulfúrico, la humedad del hidróxido de hierro(III) y el tiempo de solubilidad.

Mediante el Minitab 18 para el Método de Taguchi se establecen tres etapas:

Etapas 1

De acuerdo a la Tabla 13, considerando el Delta, el cual mide la diferencia de los valores de respuesta considerando altos y bajos de cada factor.

Esto permite la clasificación de los rangos e identificando el mejor nivel, correspondiendo en primer lugar al pH, seguido de la concentración de ácido sulfúrico, tiempo y humedad, y donde la señal a ruido es el que corresponde a más grande es mejor.

Tabla 13. Respuesta para relaciones de señal de ruido

Nivel	pH	H2SO4	Tiempo	Humedad
1	13.12	13.58	16.53	16.27
2	18.69	18.23	15.28	15.54
Delta	5.56	4.65	1.25	0.73
Clasificar	1	2	3	4

El mismo orden se establece considerando la Tabla 14, de respuestas para medias.

Etapa 2.

Comprende los factores que tienen efectos estadísticamente significativos en la respuesta. Determina el efecto significativo en la respuesta de los diferentes factores, se calcula el valor p

Coeficientes de modelos estimados para Relaciones SN

Tabla 14. Respuesta para medias

Nivel	pH	H2SO4	Tiempo	Humedad
1	4.693	4.942	7.423	7.327
2	9.462	9.213	6.732	6.828
Delta	4.769	4.271	0.691	0.499
Clasificar	1	2	3	4

En la Tabla 15, los valores de P, muestra que el pH y la concentración de ácido sulfúrico ejercen mayor influencia para las medias, para un nivel de significancia del 10 % considerados para relaciones señal a ruido.

Tabla 15. Coeficientes de modelos estimados para relaciones señal a ruido

Término	Coef	EE del coef.	T	P
Constante	15.9061	0.9809	16.215	0.001
pH 3	-2.7818	0.9809	-2.836	0.066
H2SO4 30	-2.3248	0.9809	-2.370	0.099
Humedad 10	0.3656	0.9809	0.373	0.734
pH*H2SO4 3 30	1.3887	0.9809	1.416	0.252

En la Tabla 16, en donde se determina los coeficientes de modelos estimados para medias, el pH y la concentración de ácido sulfúrico ejercen

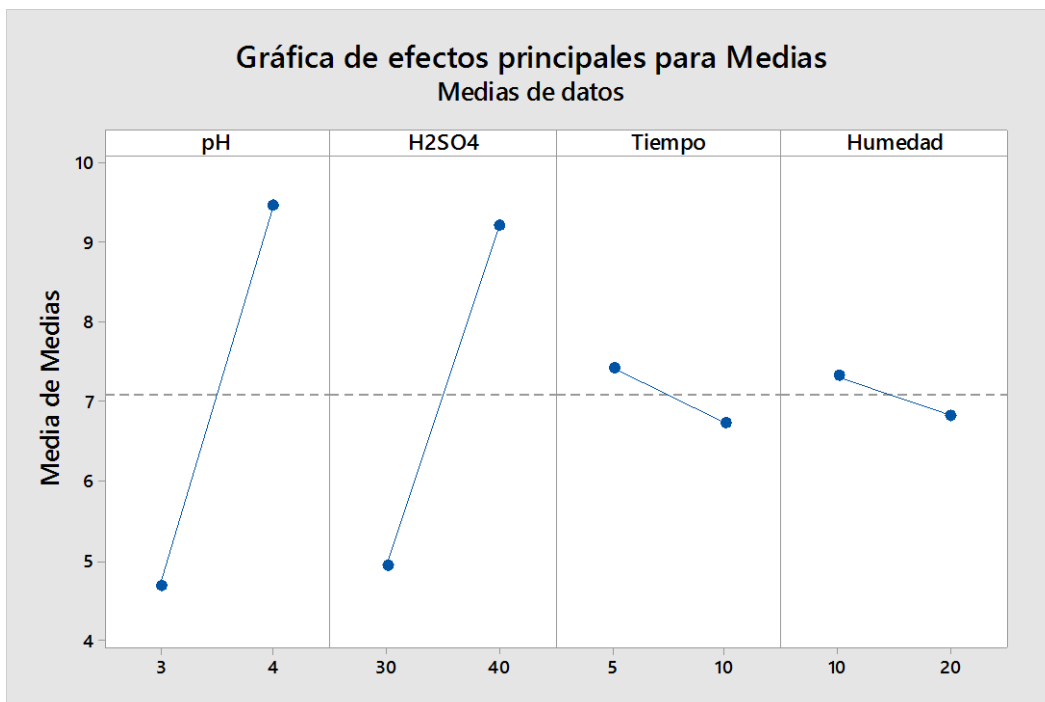
mayor influencia para las medias, para un nivel de significancia del 5 % considerados las medias.

Tabla 16. Coeficientes de modelos estimados para medias

Término	Coef	EE del coef.	T	P
Constante	7.0772	0.5727	12.358	0.001
pH 3	-2.3846	0.5727	-4.164	0.025
H2SO4 30	-2.1353	0.5727	-3.728	0.034
Humedad 10	0.2497	0.5727	0.436	0.692
pH*H2SO4 3 30	1.5928	0.5727	2.781	0.069

Etapas 3.

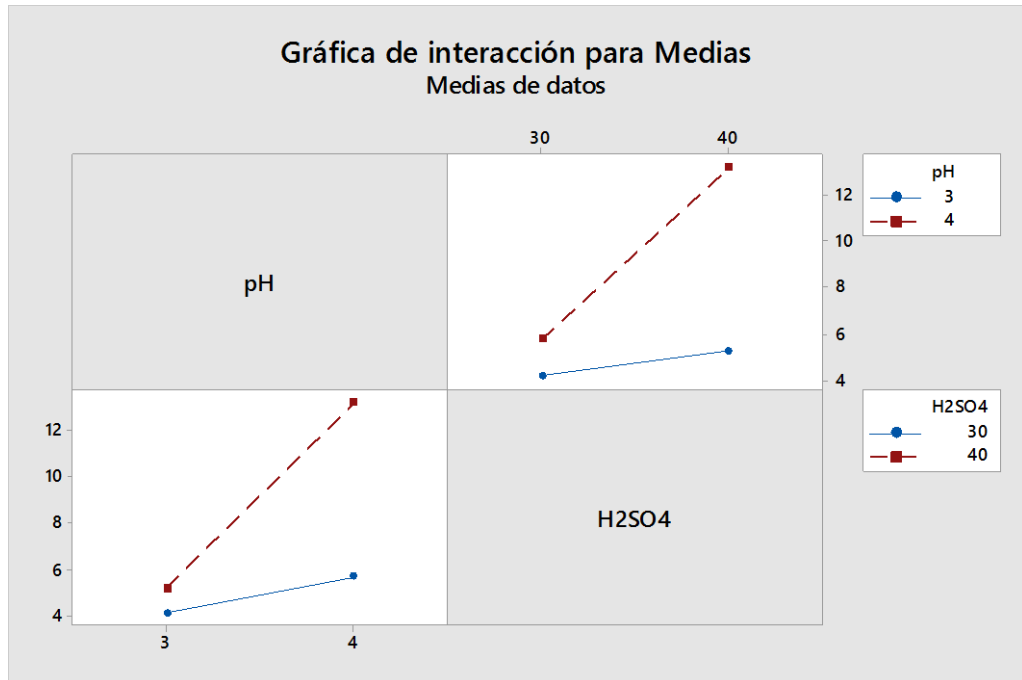
Para realizar el análisis del modelo de Taguchi, se presentan las Gráficas de efectos principales. En la Gráfica 3, se muestra los efectos principales para medias.



Gráfica 3. Efectos principales para medias en la obtención de sulfato de hierro (III)

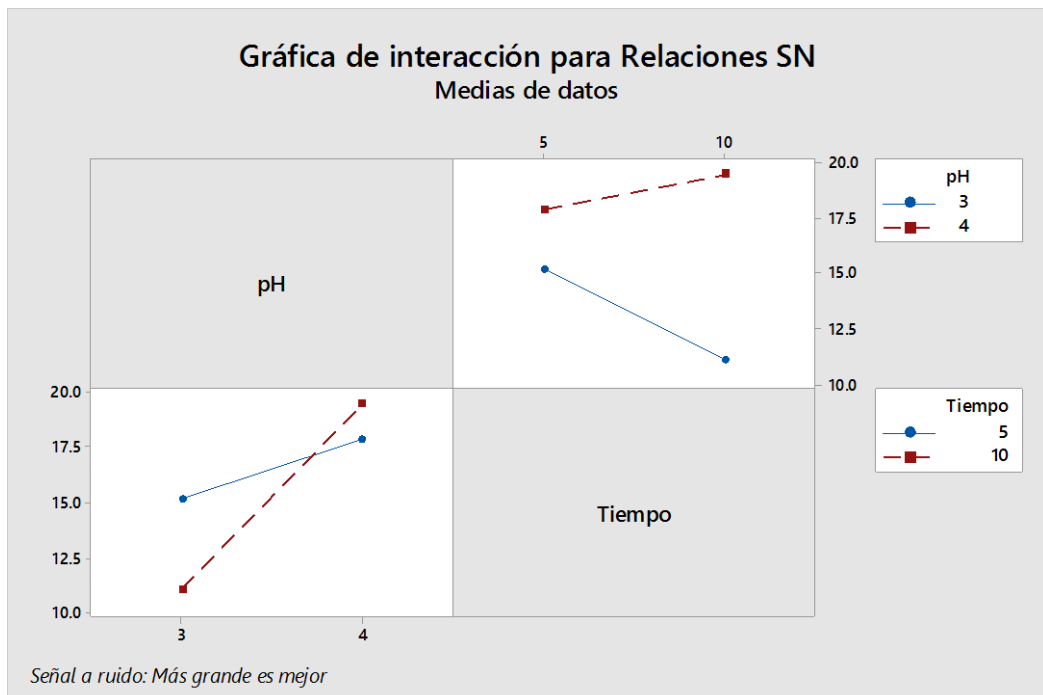
Considerando solamente los factores de pH, concentración de ácido sulfúrico, tiempo y humedad, los efectos principales para medias en la obtención del sulfato de hierro(III) son presentados en la Gráfica 3 las cuales representan las medias para cada uno de los niveles inferior y superior los cuales son conectados por una línea recta, donde los factores de pH y concentración de ácido sulfúrico son altamente significativos dado que no son paralelas a la abscisa a diferencia del tiempo y humedad que muestran una tendencia a ser paralelas a la abscisa. En la Gráfica 3 la línea punteada indica la media.

Considerando la interacción entre el pH y la concentración del ácido sulfúrico, se muestra en la Gráfica 4, la interacción para medias en el cual los niveles respectivos no son paralelas, pero en los límites considerados, no hay una interacción, por lo tanto, el efecto de la interacción no es tan significativo, y que una decisión al respecto será tomada con los análisis de los paretos.



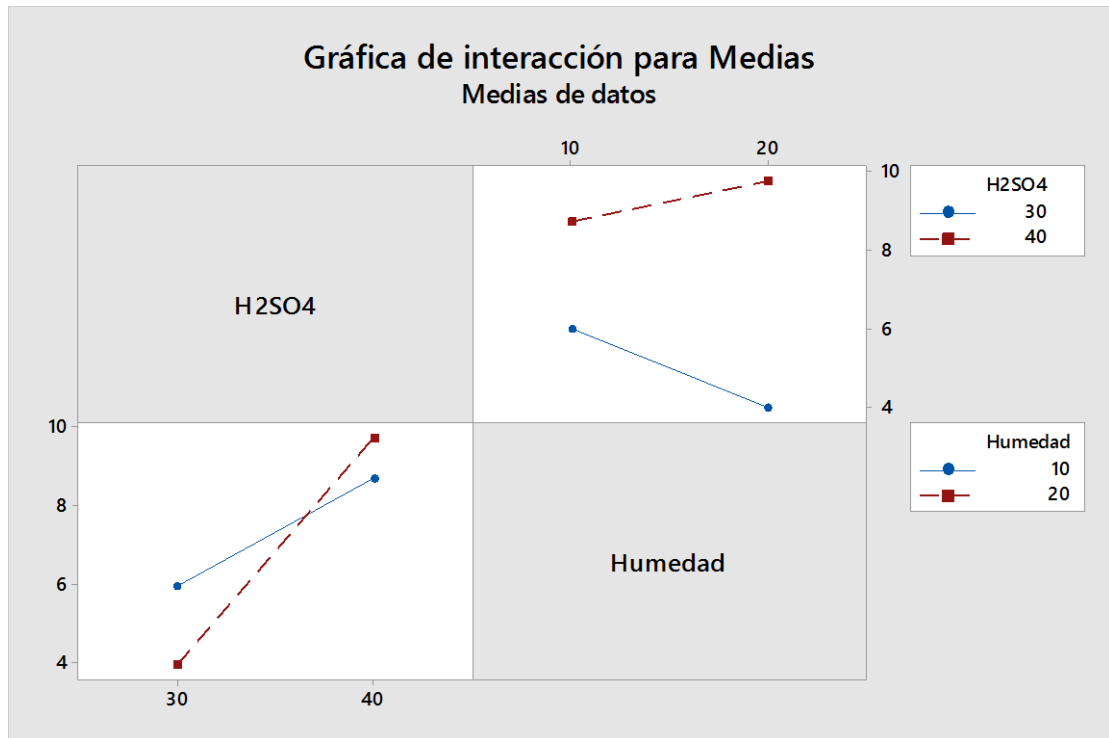
Gráfica 4. Gráfica de interacción para medias entre el pH y la concentración del ácido sulfúrico.

Si se considera la interacción entre el pH y el tiempo, se muestra en la Gráfica 5, una interacción entre los límites para estos valores.

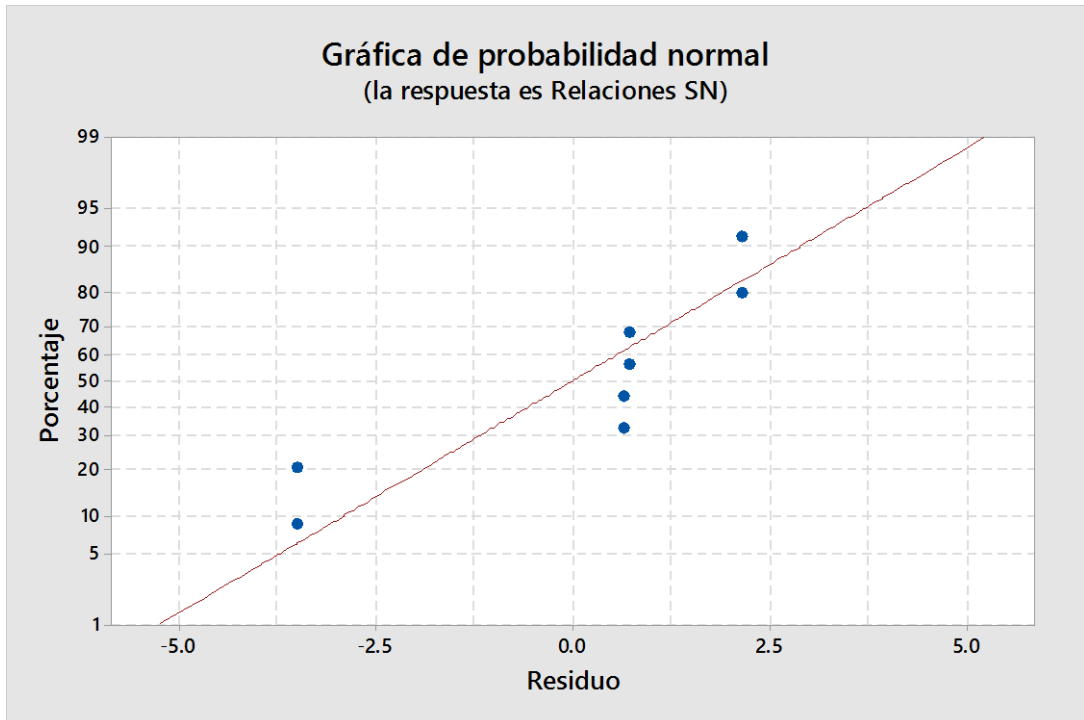


Gráfica 5. Interacción para Medias, para el pH y el Tiempo

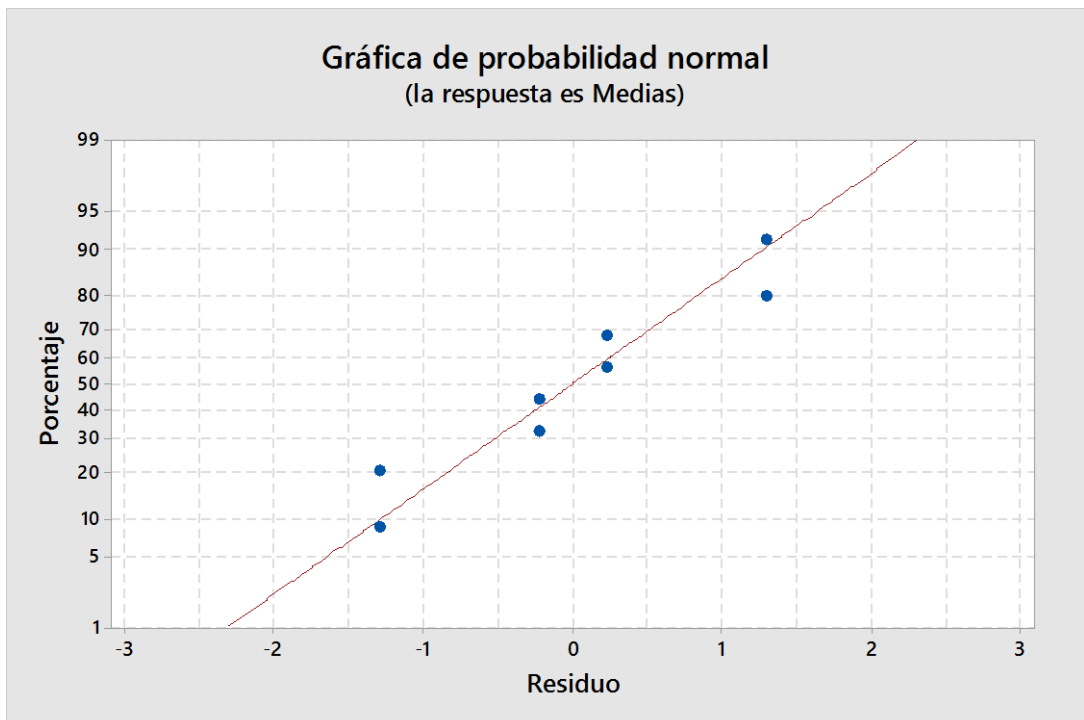
En la Gráfica 6 se muestra la interacción entre las medias para la concentración del ácido sulfúrico y la humedad, que es la que muestra mayor interacción que las demás relaciones dado de que no son paralelas.



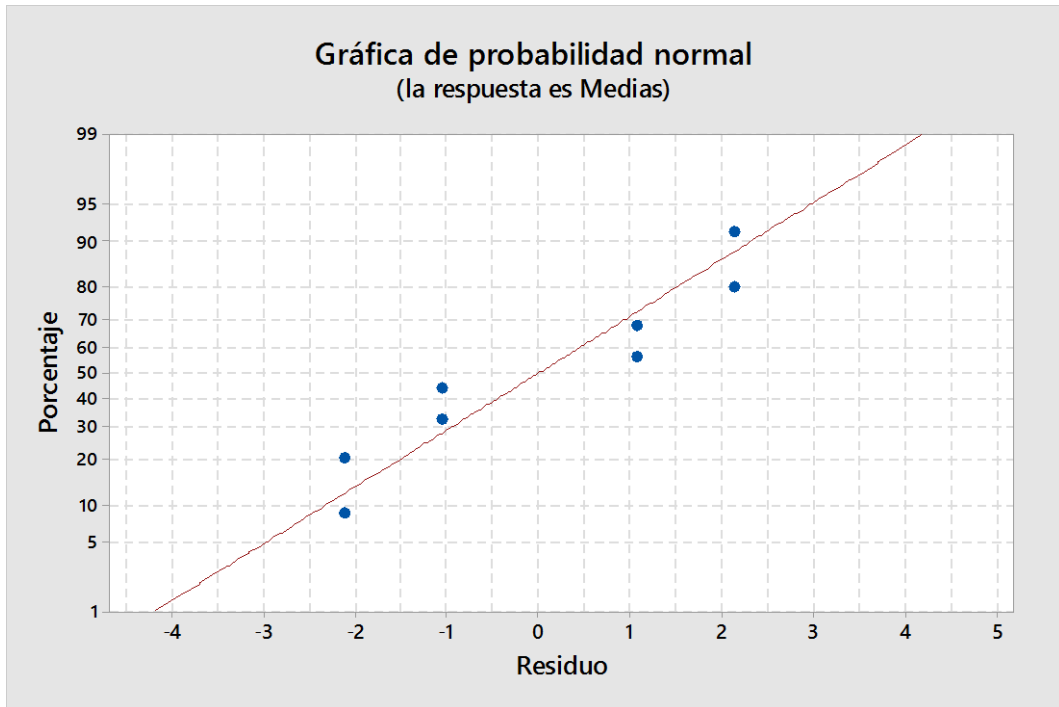
Gráfica 6. Intersección para medias de concentración de ácido sulfúrico con la humedad.



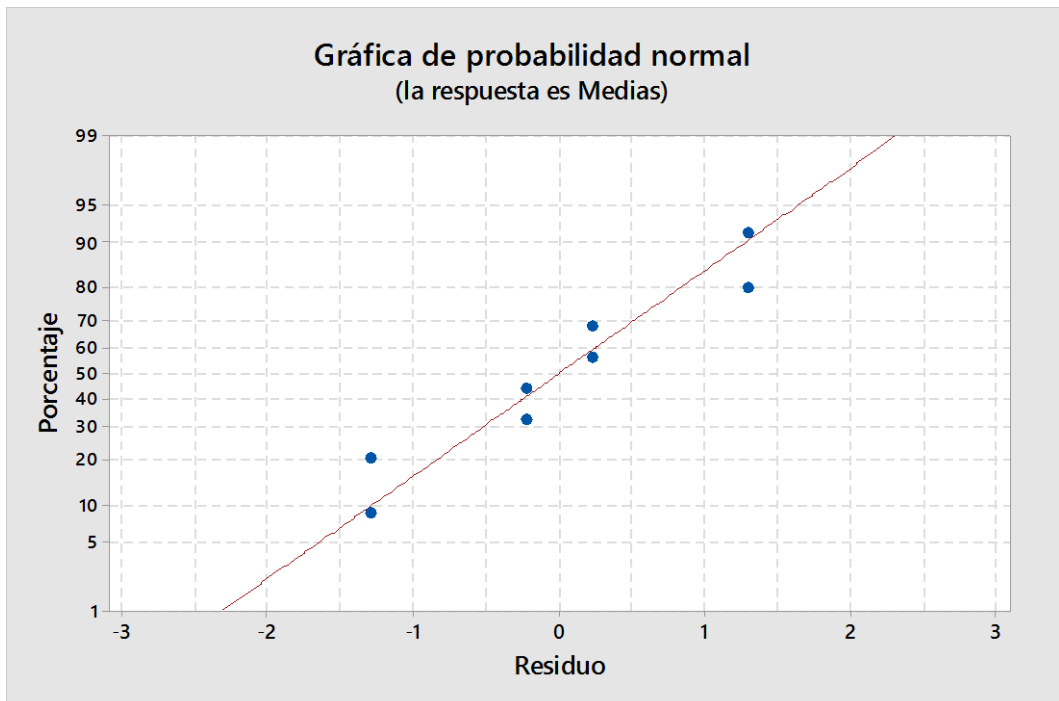
Gráfica 7. Probabilidad normal de residuos para medias (solo factores)



Gráfica 8. Probabilidad normal de residuos para medias (interacción pH - concentración de ácido sulfúrico)



Gráfica 9. Probabilidad normal de residuos para medias (interacción concentración de ácido sulfúrico-humedad)



Gráfica 10. . Probabilidad normal de residuos para medias (interacción pH - tiempo)

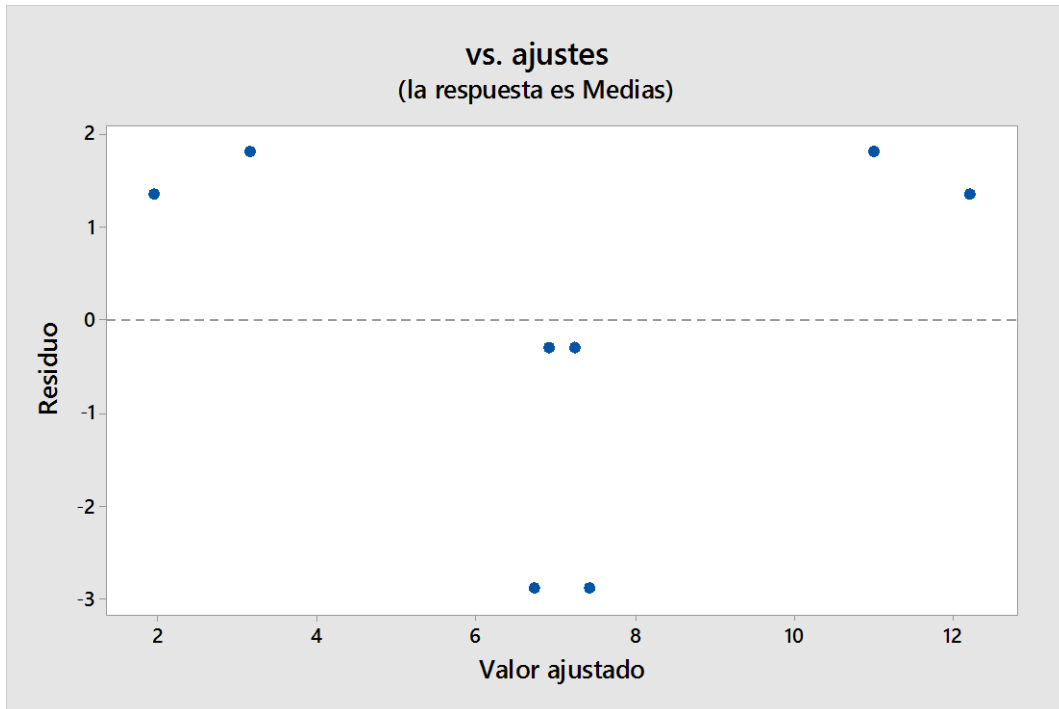
La probabilidad normal de residuos para medias que se muestran en las Gráficas 7, 8, 9 y 10, que representan los factores de pH, concentración de ácido sulfúrico, tiempo y humedad considerando solo los factores, incluyendo la interacción pH – concentración de ácido sulfúrico, la interacción concentración de ácido sulfúrico – humedad y pH – tiempo, las cuales evidencian que la inclusión de la interacción de pH – concentración de ácido sulfúrico y pH - tiempo tienen una mayor tendencia a una línea recta, por tanto son las más significativas y deben tener una distribución normal, de acuerdo al comportamiento que se establece en la Tabla 17.

Tabla 17. Comportamiento de la distribución normal de los residuos

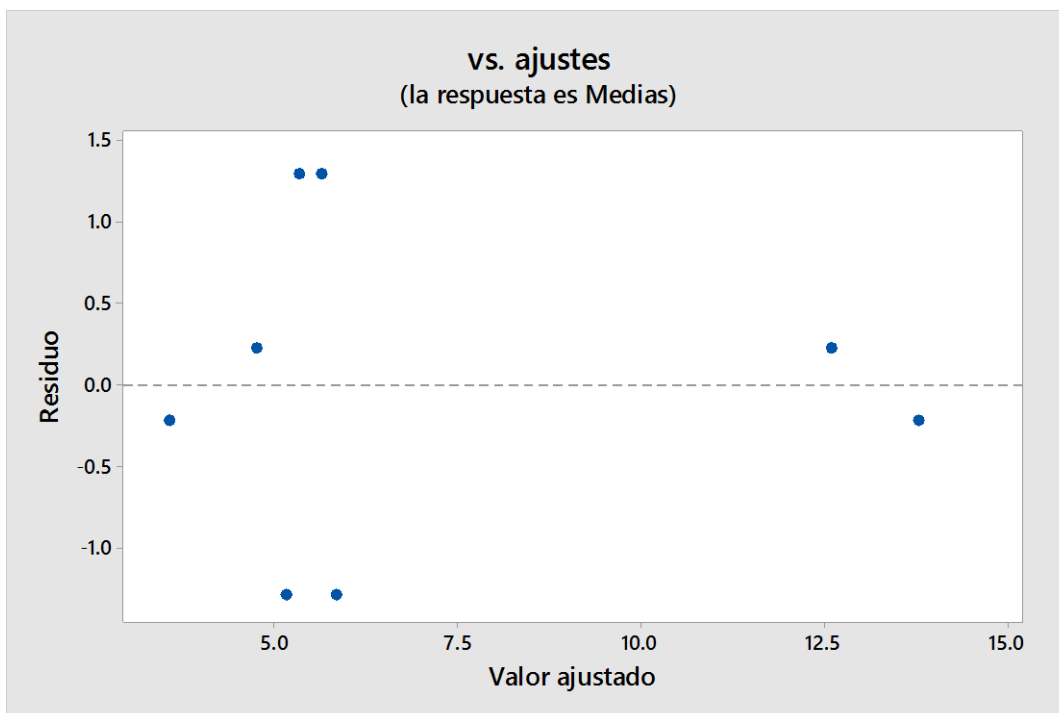
Comportamiento	Efecto del modelo
Tendencia a una línea recta	Distribución normal de los residuos
Un punto alejado de la línea	Valor atípico
Cambio de la pendiente	Variable no identificada

Referencia: (Minitab 18, 2018)

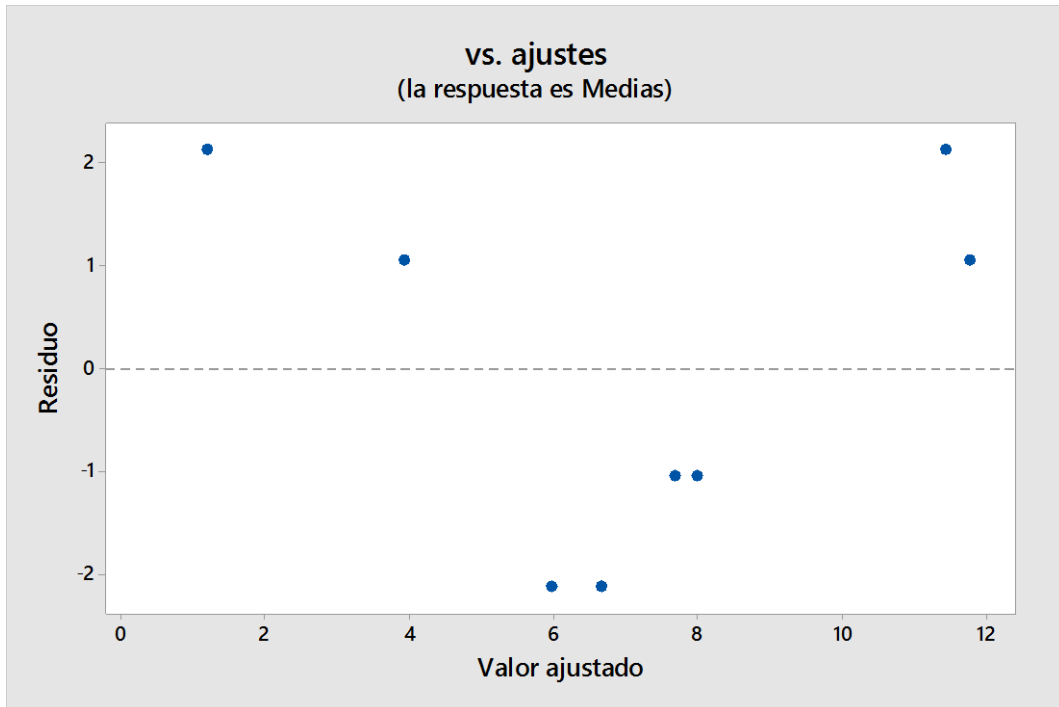
La Gráfica 5, muestra la probabilidad normal de residuos para medias, en la cual se evidencia que los valores experimentales están próximas a los valores calculados mediante el modelo considerado. La gráfica de probabilidad normal (la respuesta es Medias) las que forman el conjunto de gráficas normales de residuos para medias, indica que los datos siguen aproximadamente una línea recta por tanto tienen una distribución normal. Las características que muestra la probabilidad normal de residuos para medias se indican en la siguiente Tabla 17.



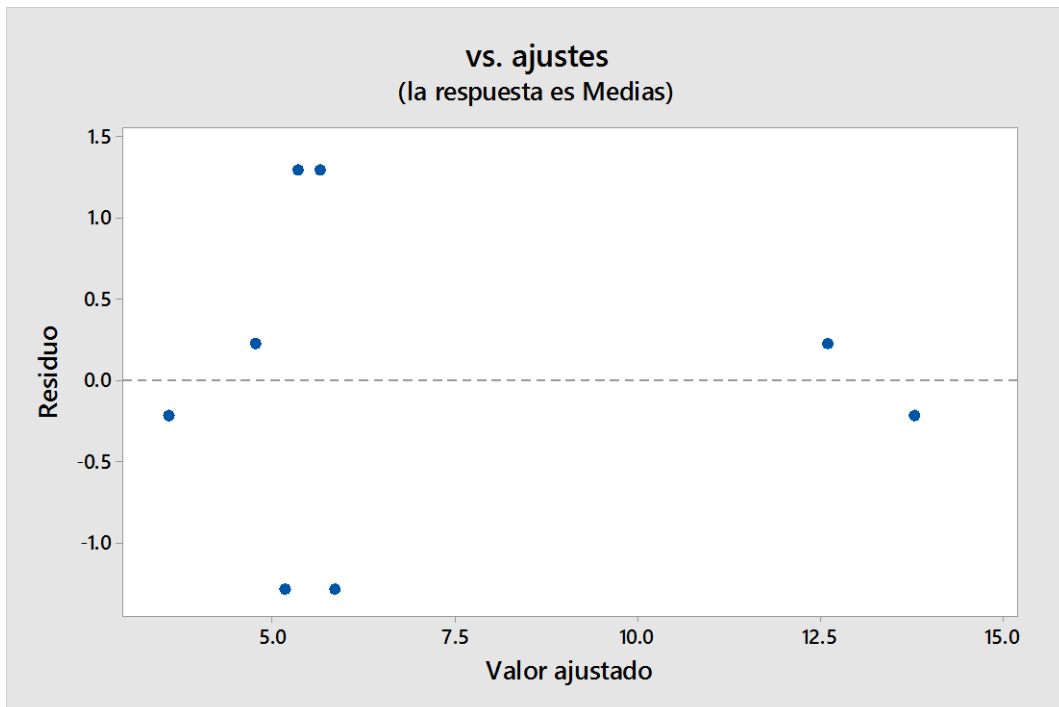
Gráfica 11. Residuos vs. ajustes para medias (solo factores)



Gráfica 12. Residuos vs. ajustes para medias (interacción pH - concentración de ácido sulfúrico)

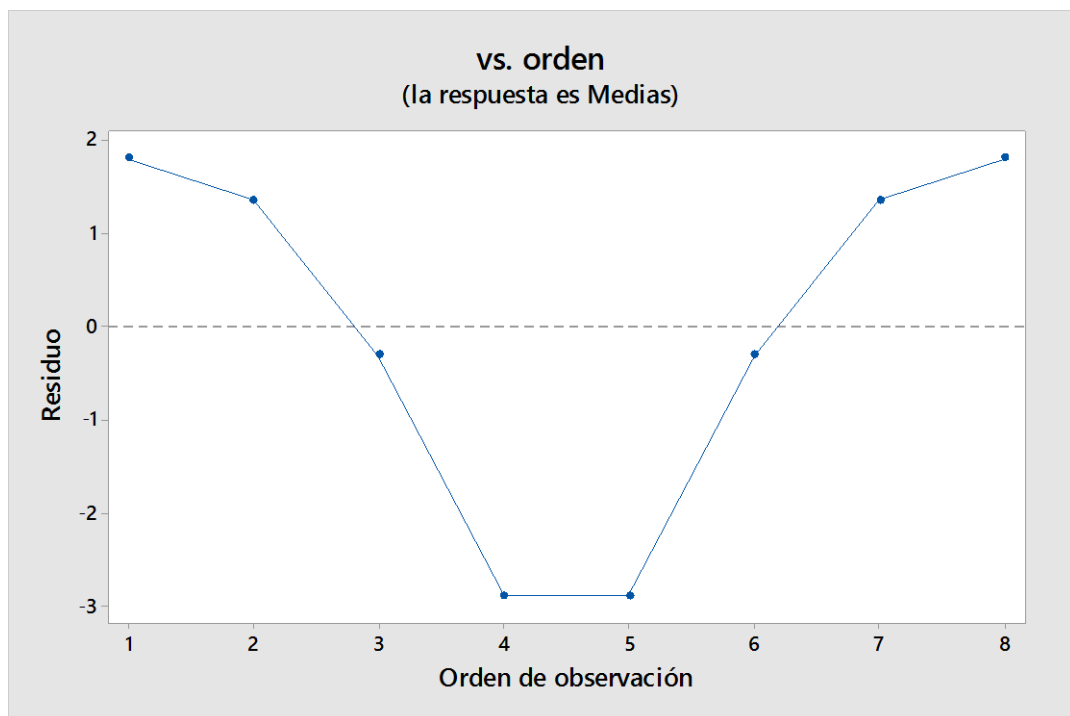


Gráfica 13. Residuos vs. ajustes para medias (interacción concentración de ácido sulfúrico-humedad)

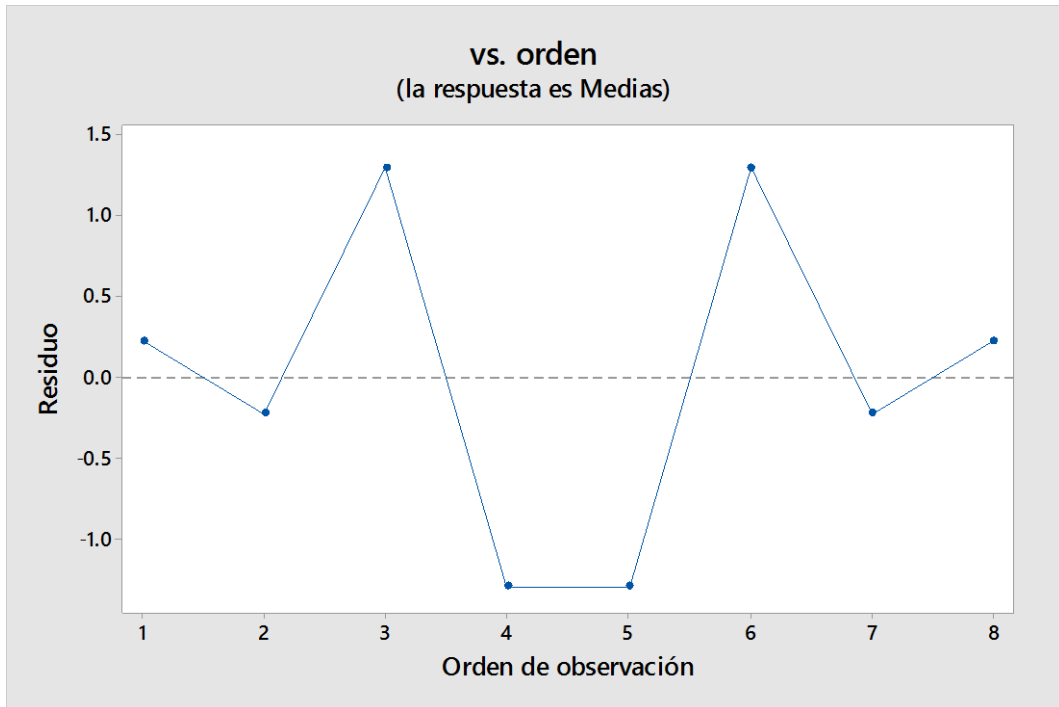


Gráfica 14. Residuos vs. ajustes para medias (interacción pH - tiempo)

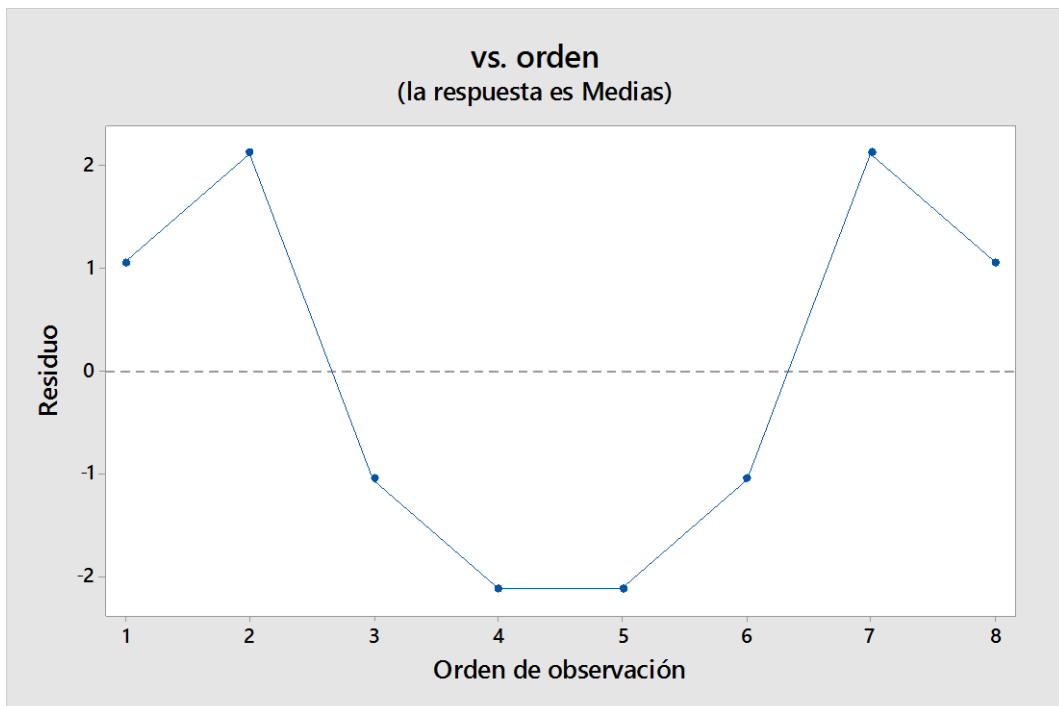
Las Gráfica 11, 12, 13 y 14, de residuos - ajustes para medias, muestra los residuos con respecto al valor ajustado para medias, de los factores de pH, concentración de ácido sulfúrico, tiempo y humedad considerando solo los factores, incluyendo la interacción pH – concentración de ácido sulfúrico, la interacción concentración de ácido sulfúrico – humedad y pH – tiempo en donde se verifica una varianza constante debido a que los puntos se encuentran distribuidos aleatoriamente a ambos lados del cero.



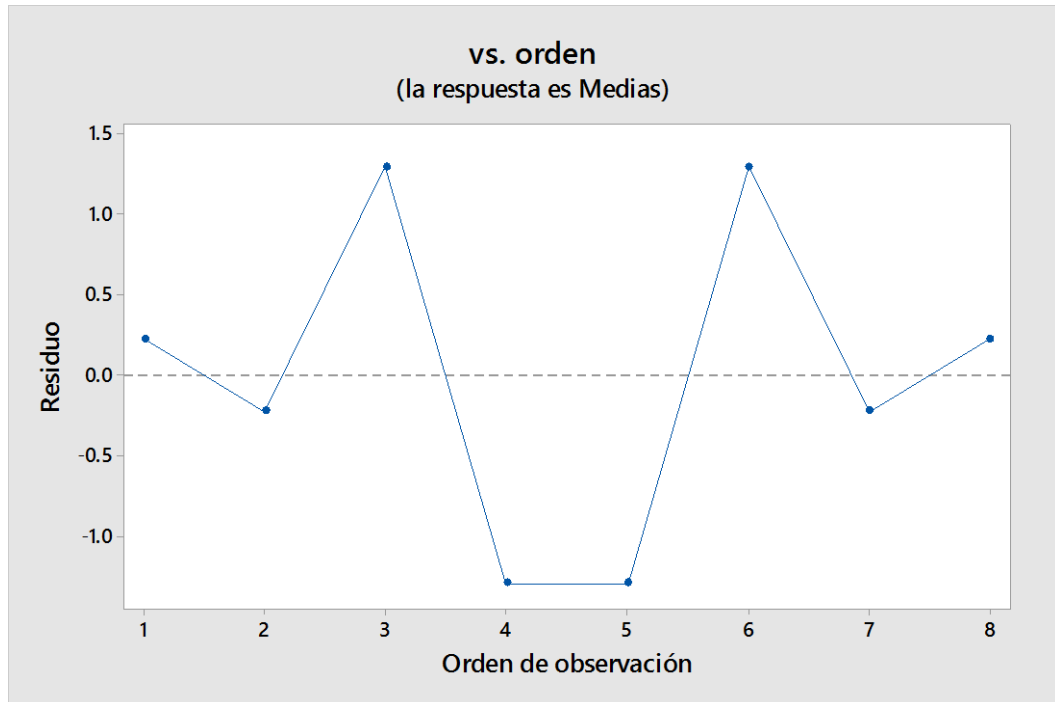
Gráfica 15. Residuos vs. orden para medias (solo factores)



Gráfica 16. Residuos vs. orden para medias (interacción pH - concentración de ácido sulfúrico)



Gráfica 17. Residuos vs. orden para medias (interacción concentración de ácido sulfúrico-humedad)



Gráfica 18. Residuos vs. orden para medias (interacción pH - tiempo)

La Gráfica 15, 16, 17 y 18, muestra los residuos con respecto al orden de las observaciones, de los factores de pH, concentración de ácido sulfúrico, tiempo y humedad considerando solo los factores, incluyendo la interacción pH – concentración de ácido sulfúrico, la interacción concentración de ácido sulfúrico – humedad y pH – tiempo, donde se comprueba su independencia, dado que no muestran tendencias ni patrones en un desarrollo del orden cronológico. No existe correlación entre los puntos y muestran una distribución aleatoria alrededor de la línea central y por tanto son independiente.

Como se muestra en la Tabla 18 el análisis de varianza de medias considerando solo los factores tiene un valor p para todos los factores mayor de 0.05, esto conlleva a realizar una modificación de los factores para poder conseguir una mayor significancia.

Tabla 18. Análisis de Varianza de Medias (solo factores)

Fuente	GL	SC Sec.	SC Ajust.	MC Ajust.	F	P
pH	1	45.491	45.4914	45.4914	5.02	0.111
H2SO4	1	36.474	36.4744	36.4744	4.02	0.139
Tiempo	1	0.954	0.9543	0.9543	0.11	0.767
Humedad	1	0.499	0.4988	0.4988	0.05	0.830
Error residual	3	27.212	27.2122	9.0707		
Total	7	110.631				

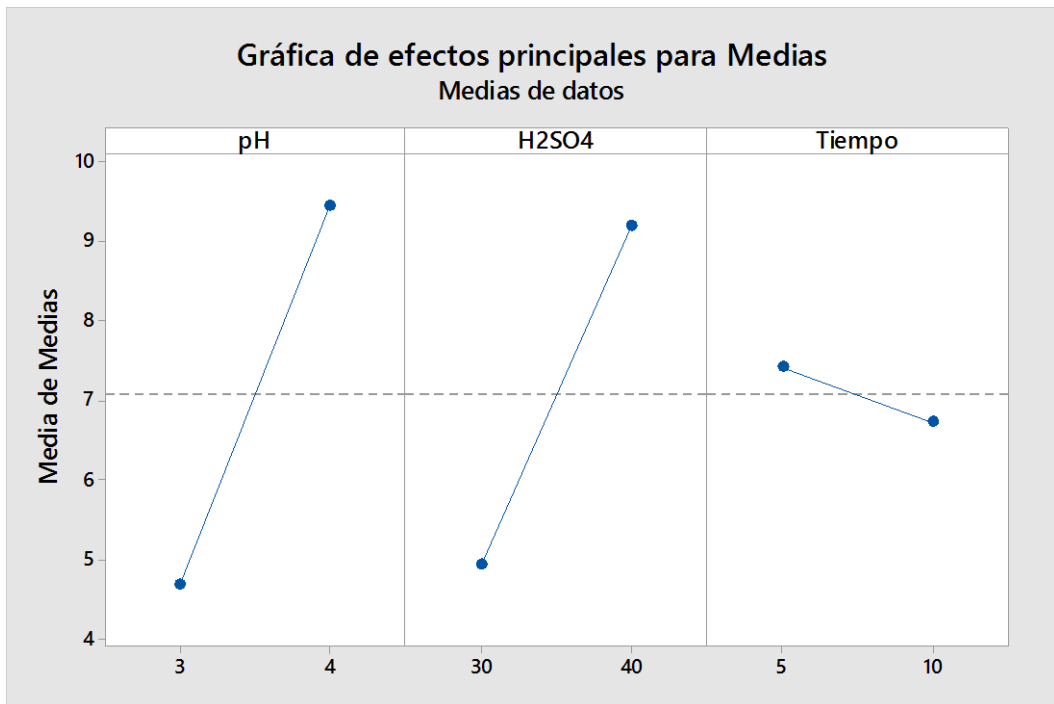
Tabla 19. Análisis de Varianza de Medias con valores de p significativos

Fuente	GL	SSC.	SAC	CMA	F	P
pH	1	45.491	45.4914	45.4914	18.40	0.023
H2SO4	1	36.474	36.4744	36.4744	14.75	0.031
Tiempo	1	0.954	0.9543	0.9543	0.39	0.578
pH*H2SO4	1	20.295	20.2949	20.2949	8.21	0.064
Error residual	3	7.416	7.4161	2.4720		
Total	7	110.631				

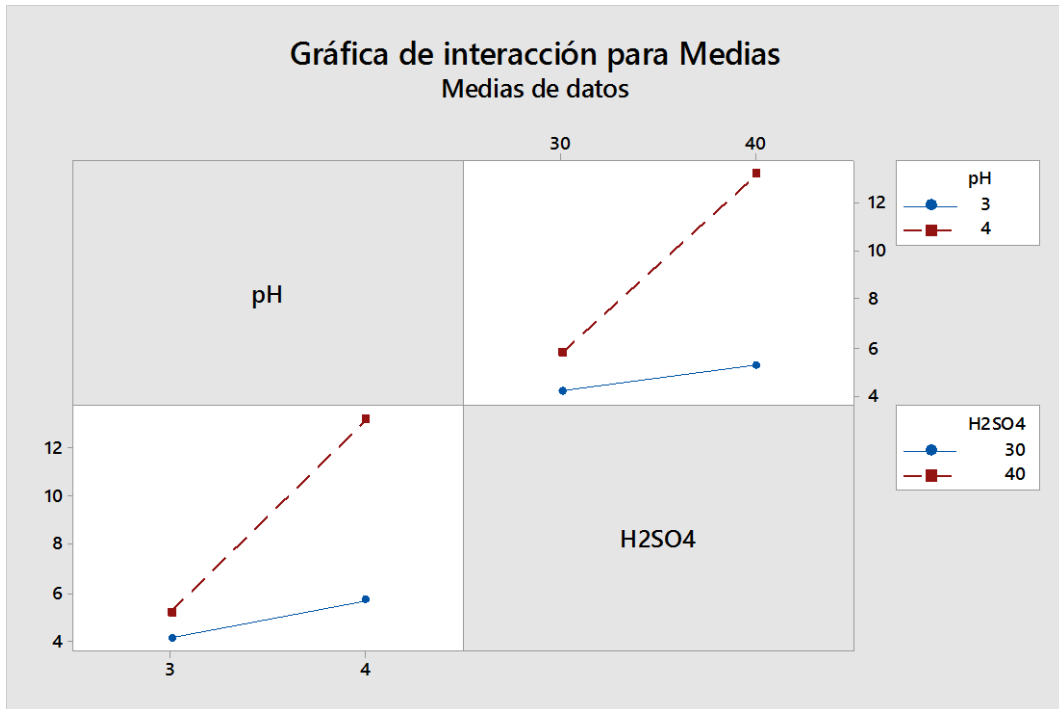
En la Tabla 19 se muestra los resultados del análisis de varianza de medias de los factores pH, concentración de ácido sulfúrico y tiempo, incluyendo la interacción de pH – concentración de ácido sulfúrico, con valores significativos.

En las Tablas anteriores, *GL* representan los grados de libertad, *SSC* representa la suma de secuencia de cuadrado, *SAC* representa la suma ajustada de cuadrados, *CMA*, los cuadrados medios ajustados, *F* estadístico de prueba que permite determinar si el término está asociado con la respuesta, y *p* es la probabilidad que mide la evidencia en contra de la hipótesis nula.

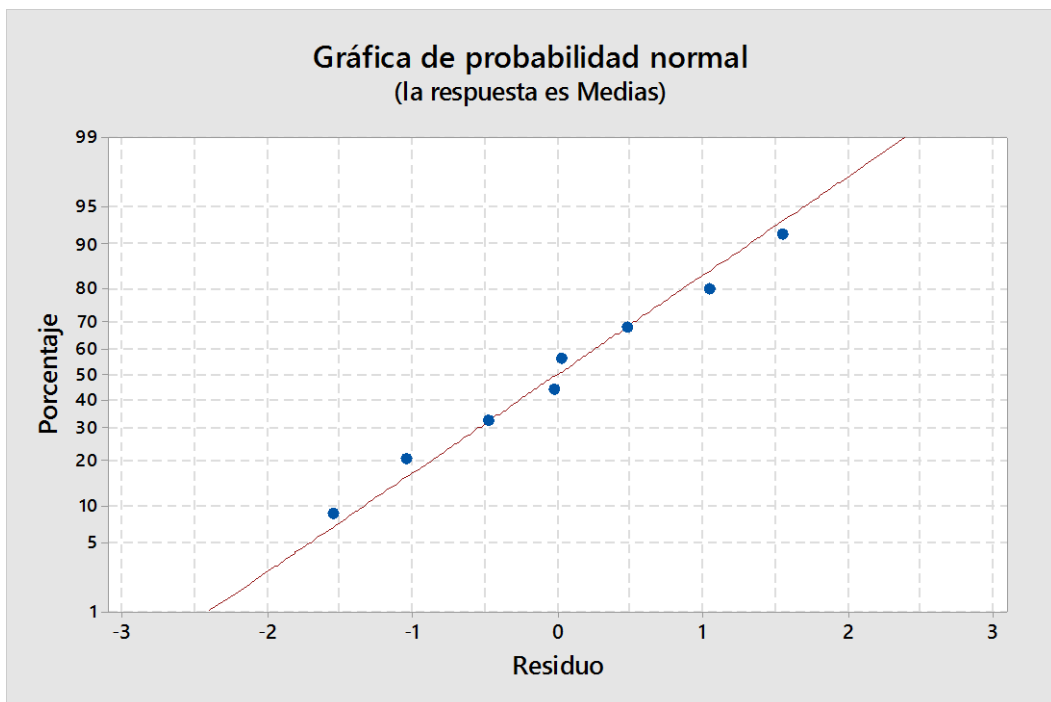
Con esta nueva relación que se establece en la Tabla 19, con valores significativos de p para pH y concentración de ácido sulfúrico menores a 0.05, para un nivel de significancia alfa que representa el 5 % de riesgo se realiza el reajuste del efecto principal para medias, interacción para medias, probabilidad normal y residuos.



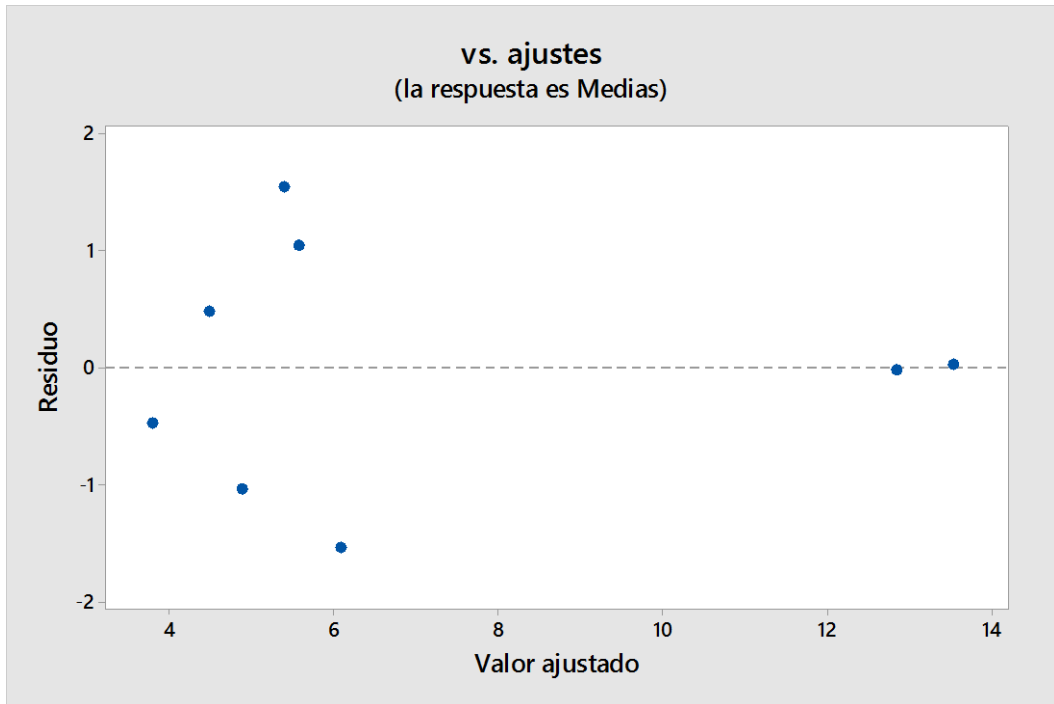
Gráfica 19. Gráfica de efectos principales para medias



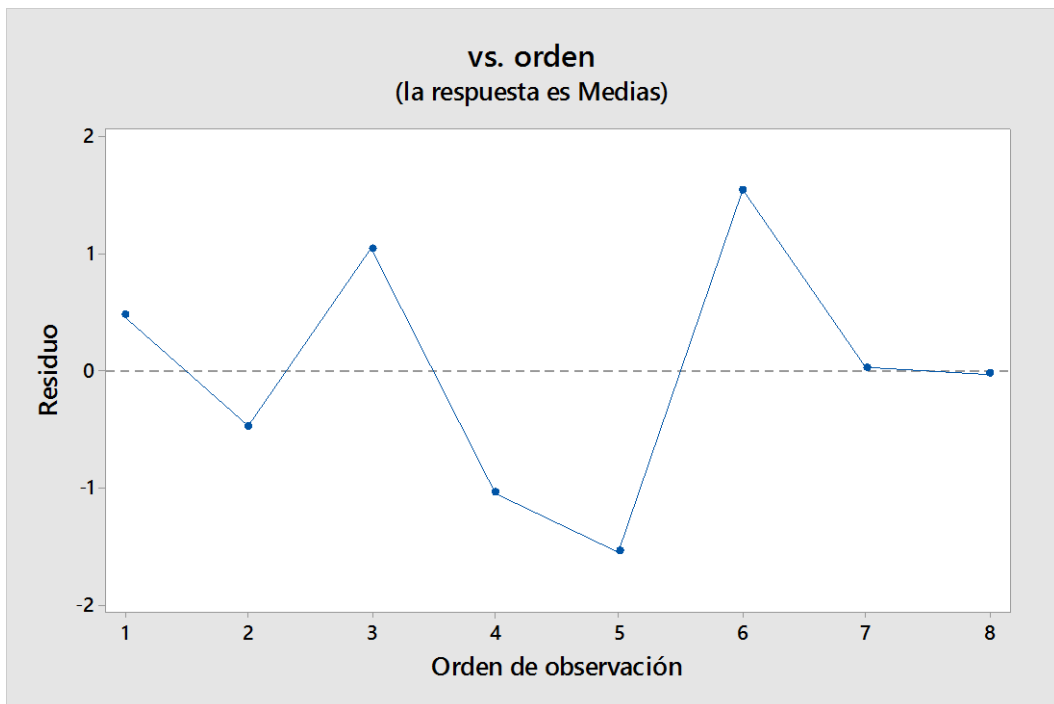
Gráfica 20. Gráfica de interacción para medias



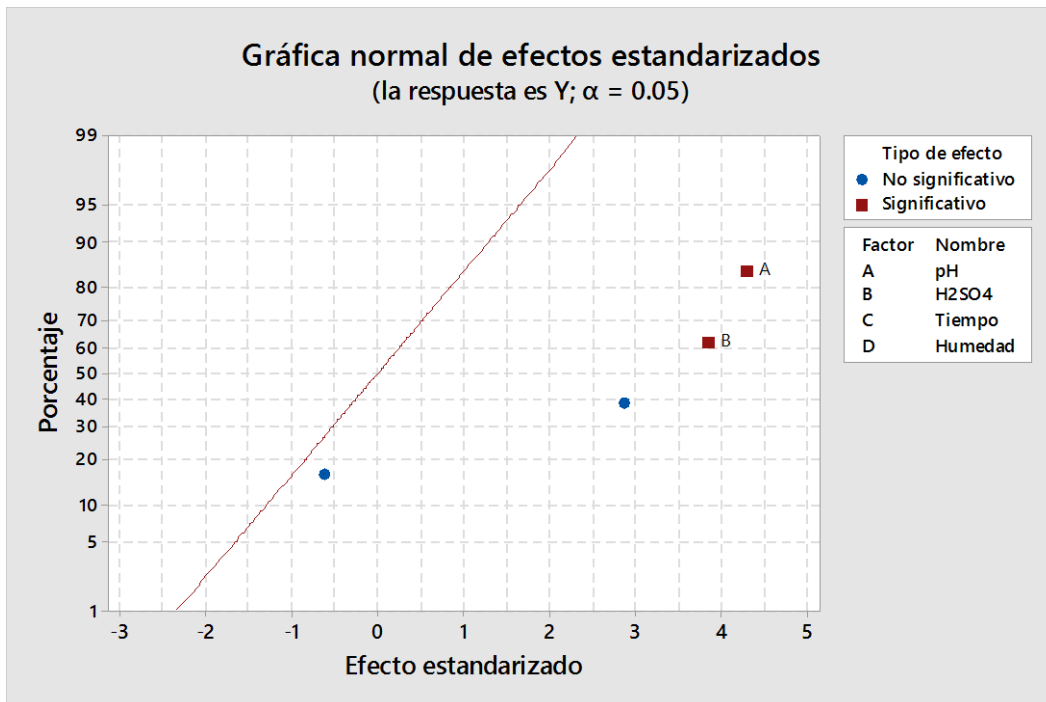
Gráfica 21. Probabilidad normal



Gráfica 22. . Residuos vs. ajustes para medias



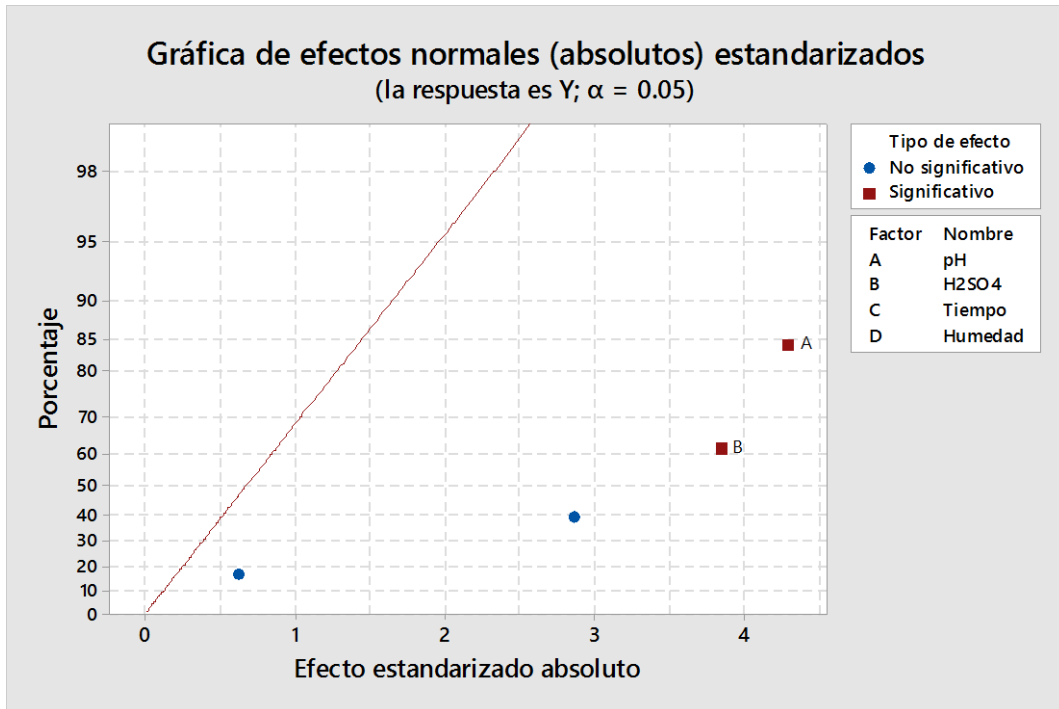
Gráfica 23. Residuos vs. orden para medias



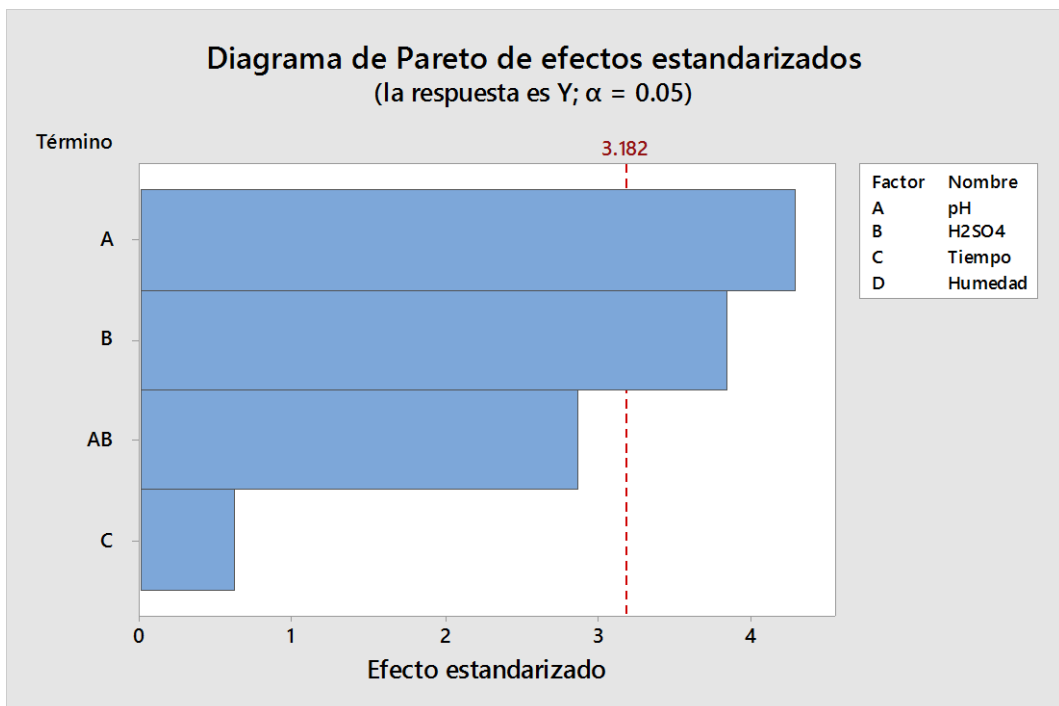
Gráfica 24. Gráfica normal de efectos estandarizados

La Gráfica 24, representa el efecto estandarizado para un nivel de significancia del 5 % donde se muestra el pH y la concentración de ácido sulfúrico son significativos.

Del mismo modo que en la gráfica anterior, la Gráfica 25 nos muestra el efecto estandarizado absoluto, donde el pH y la concentración de ácido sulfúrico son significativos.

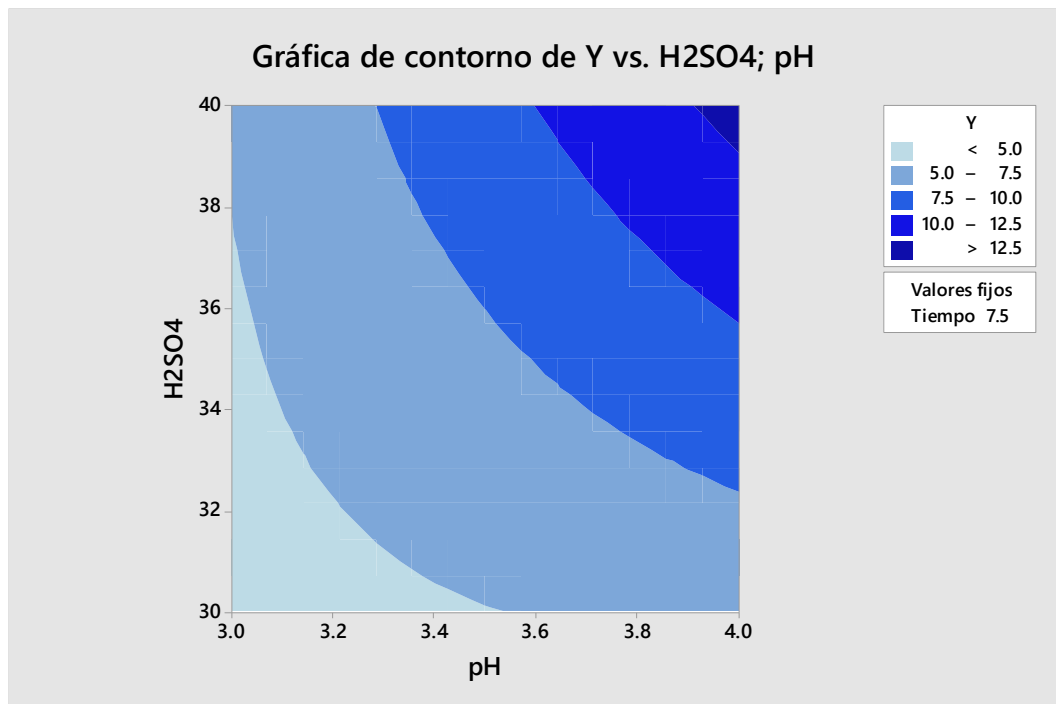


Gráfica 25. Gráfica de efectos normales (absolutos) estandarizados



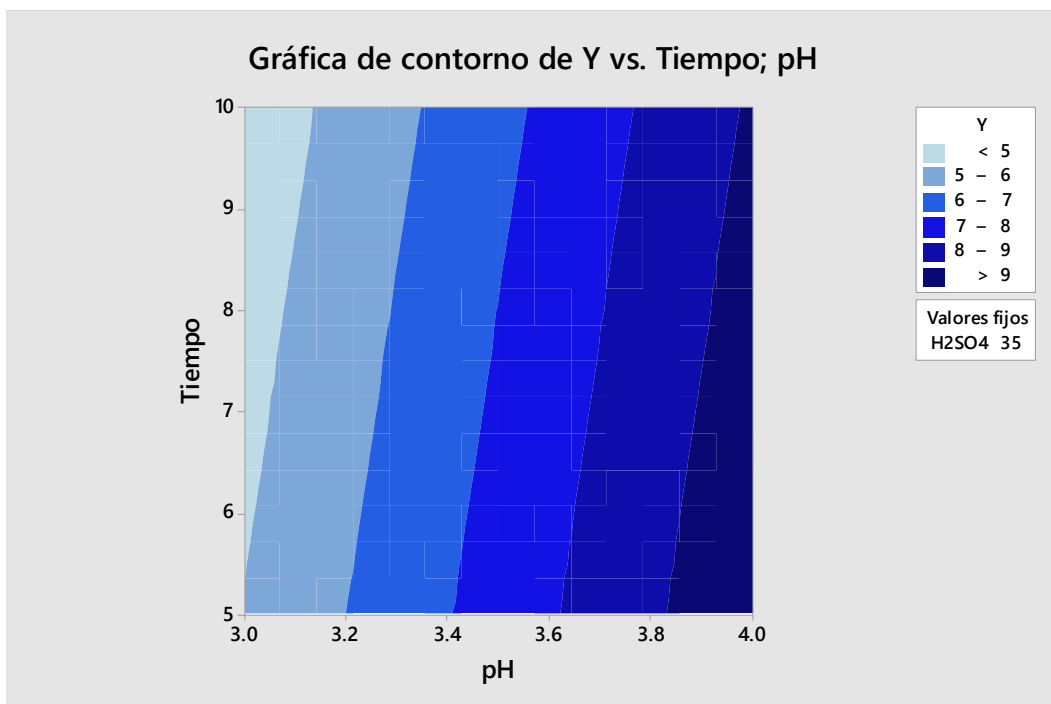
Gráfica 26. Gráfica de Pareto de efectos estandarizados

El diagrama de Pareto que se representa en la Gráfica 26, determina la magnitud y la importancia de los efectos pH, concentración de ácido sulfúrico, tiempo y la interacción de pH-concentración de ácido sulfúrico. En el diagrama de Pareto, las barras que cruzan la línea de referencia con un valor de 3.182 son estadísticamente significativas, las que comprenden pH y concentración de ácido sulfúrico. Estos factores son estadísticamente significativos en el nivel de 0.05 con los términos del modelo actual.



Gráfica 27. Gráfica de contorno del porcentaje de hierro(III) (Y) con respecto a la concentración de ácido sulfúrico y pH

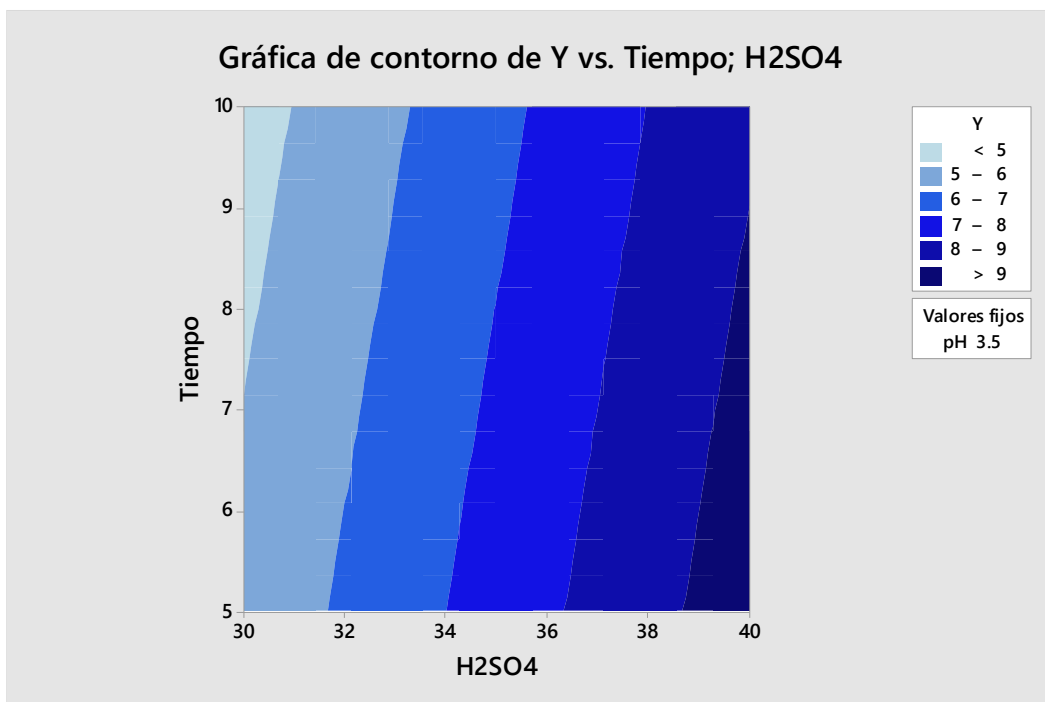
La Gráfica 27, muestra los valores de contorno del porcentaje de hierro(III) representado por Y, con respecto a la concentración de ácido sulfúrico y pH manteniendo el tiempo constante igual a 7.5 minutos, en donde el mayor porcentaje de hierro (III) para un pH de 4.0 y una concentración de ácido sulfúrico de 40 cuya área se indica con el color azul intenso.



Gráfica 28. Gráfica de contorno del porcentaje de hierro(III) (Y) con respecto al pH y tiempo.

La Gráfica 28 muestra el contorno del porcentaje de hierro (III) representado por Y, en función a las gradientes del color azul manteniendo valores fijos de la concentración de ácido sulfúrico en 35 % (v/v), logrando el mayor porcentaje de hierro (III) en el área de azul intenso.

La Gráfica 29 muestra el contorno del porcentaje de hierro (III) representado por Y, en función a las gradientes del color azul manteniendo valores fijos del pH en un promedio de 3.5, logrando el mayor porcentaje de hierro (III) en el área de azul intenso.



Gráfica 29. Gráfica de contorno del porcentaje de hierro(III) (Y) con respecto a la concentración de ácido sulfúrico y tiempo

CAPÍTULO V

APORTES DE LA INVESTIGACIÓN

5.1. APORTES TEÓRICOS – METODOLÓGICOS

En la presente investigación, los aportes teóricos – metodológicos están orientados a la aplicación del Diseño del Experimento (DOE) de acuerdo a la concepción metodológica de Taguchi y desarrollado en el Minitab 18 como un método experimental/analítico que se usa comúnmente para significar estadísticamente la relación entre los parámetros de entrada y las respuestas de salida, donde se ejecuta mediante una forma sistemática de planificación de experimentos, recolección y análisis de datos. El DOE tiene amplias aplicaciones, especialmente en el campo de la ciencia y la ingeniería, con el propósito de optimizar y desarrollar procesos, gestión de procesos y pruebas de validación. Se han desarrollado un modelo matemático utilizando técnicas de análisis como ANOVA y análisis de regresión, en el que el modelo matemático muestra la relación entre los parámetros de entrada y las respuestas de salida. La técnica del diseño de experimento utilizada comprende la Metodología de el método de Taguchi y la Superficie de Respuesta (RSM), la sinergia entre las técnicas matemáticas y estadísticas, como las funciones de Regresión, Análisis de Varianza (ANOVA), Optimización no lineal y Deseabilidad,

ayuda a optimizar las características de calidad consideradas en un proceso rentable. ANOVA ayuda a identificar el efecto de cada factor frente a la función objetivo.

Desde las últimas cuatro décadas, hubo limitaciones cuando las técnicas de diseño experimental convencionales se aplicaron a la experimentación industrial. El Dr. Genichi Taguchi, un ingeniero japonés, desarrolló un nuevo método que se conoce como diseño de matriz ortogonal, que agrega una nueva dimensión al diseño experimental convencional. El DOE de Taguchi se denota por "Labc" donde "La" las matrices ortogonales de las variables o la matriz de diseño, "b" los niveles de las variables y el número "c" de las variables. El método de Taguchi es un método ampliamente aceptado de DOE que ha demostrado en la producción de productos de alta calidad a un bajo costo posterior.

Este método se utiliza regularmente en automóviles, electrónica y otras industrias de procesamiento. El objetivo del método de Taguchi es determinar la configuración óptima de los parámetros de entrada, descuidando la variación causada por factores incontrolables o factores de ruido (Sivarao et al., 2010). El factor aquí se refiere a una variable de entrada por la cual el estado puede controlarse durante el experimento. El método de Taguchi, (Juang y Tarng, 2002; Wu y Chang, 2004), una aplicación sistemática en el diseño y análisis de experimentos, se utiliza para diseñar y mejorar la calidad del producto. Se ha convertido en una herramienta poderosa para mejorar la productividad durante la investigación y el desarrollo para que los productos de alta calidad puedan producirse a costos reducidos. Sin embargo, el método original de Taguchi fue diseñado para optimizar una única característica de rendimiento. Además, la optimización de múltiples características de rendimiento es mucho más complicada que la optimización de una única característica de rendimiento (Lin y Ho, 2003; Fung, 2003; Tarng et al., 2002; Lin et al., 2004; Huang y Liao, 2003). Aunque similar al DOE, el diseño de Taguchi solo realiza las combinaciones experimentales equilibradas (ortogonales), lo

que hace que el diseño de Taguchi sea incluso más efectivo que un diseño factorial fraccional. Al utilizar la técnica de Taguchi, las industrias pueden reducir considerablemente el tiempo del ciclo de desarrollo del producto tanto para el diseño como para la producción, lo que reduce los costos y aumenta las ganancias.

Taguchi propuso que la optimización de ingeniería de un proceso o producto debería llevarse a cabo en un enfoque de tres pasos: diseño del sistema, diseño de parámetros y diseño de tolerancia. En el diseño de sistemas, el ingeniero aplica el conocimiento científico y de ingeniería para producir un prototipo funcional básico. El objetivo del diseño de parámetros (Ross, 1988) es optimizar la configuración de los valores de los parámetros del proceso para mejorar las características de rendimiento e identificar los valores de los parámetros del producto bajo los valores óptimos de los parámetros del proceso. Los pasos incluidos en el diseño de parámetros de Taguchi son: seleccionar la matriz ortogonal adecuada de acuerdo con el número de factores controlables (parámetros); realizando experimentos basados en la matriz ortogonal; analizando datos; identificar la condición óptima; y realizar las ejecuciones de confirmación con los niveles óptimos de todos los parámetros. Los principales efectos indican la tendencia general de influencia de cada parámetro. El conocimiento de la contribución de los parámetros individuales es la clave para decidir la naturaleza del control que se establecerá en un proceso de producción. El análisis de varianza es el tratamiento estadístico más comúnmente aplicado a los resultados de los experimentos para determinar el porcentaje de contribución de cada parámetro frente a un nivel de confianza establecido. Taguchi sugiere dos rutas diferentes para llevar a cabo el análisis. Análisis completo En el enfoque estándar, los resultados de una única ejecución o el promedio de ejecuciones repetitivas se procesan a través del efecto principal y ANOVA (análisis de datos sin procesar). El segundo enfoque, que Taguchi recomienda encarecidamente para múltiples ejecuciones es utilizar la relación Signalto-Noise (S/N) para los mismos pasos en el análisis.

Una ventaja del método de Taguchi es que enfatiza un valor de característica de rendimiento promedio cercano al valor objetivo en lugar de un valor dentro de ciertos límites específicos, mejorando así la calidad del producto. Además, el método de Taguchi para el diseño experimental es sencillo y fácil de aplicar a muchas situaciones de ingeniería, lo que lo convierte en una herramienta potente y simple. Puede utilizarse para limitar rápidamente el alcance de un proyecto de investigación o para identificar problemas en un proceso de fabricación a partir de datos ya existentes.

Probablemente sea desafortunado que los conceptos importantes defendidos por Taguchi hayan sido eclipsados por la controversia asociada con su enfoque de modelado y análisis de datos. Ha habido muchos artículos y varios libros que explican, revisan o critican las ideas de Taguchi. La mayoría de estos, sin embargo, no han captado adecuadamente los diversos puntos de vista sobre el tema y sus razones subyacentes. En particular, la metodología de Taguchi no ha sido bien representada en las revistas estadísticas. Estas consideraciones llevaron a una “discusión de panel” publicada por un grupo de profesionales e investigadores. Los temas cubiertos incluyen la importancia de la reducción de la variación, el uso de factores de ruido, el papel de las interacciones y la selección de las características de calidad, las relaciones S/N, la estrategia experimental, los sistemas dinámicos y las aplicaciones. Los panelistas proporcionaron comentarios sobre temas en los que han trabajado o con los que han tenido experiencia práctica. Sus comentarios se organizaron en secciones para dar a los lectores una imagen equilibrada de las diferentes opiniones sobre cada tema. En este panel de discusión, Taguchi proclamó: “La ciencia pura se esfuerza por descubrir la relación casual y entender la mecánica de cómo suceden las cosas. Sin embargo, la ingeniería se esfuerza por lograr el resultado necesario para satisfacer al cliente”. En el mismo documento, entre otros, declaró su profundo desacuerdo con esta afirmación. Jeff Wu, uno de los panelistas, señaló que la relación S/N era un objetivo del análisis.

Raghu Kacker sugirió que se debe tener en cuenta que el método de Taguchi no es un enfoque universal. El papel de las interacciones se ha debatido enérgicamente desde que se conoció el enfoque de Taguchi para el diseño experimental de productos y procesos robustos en Estados Unidos. En la literatura estadística persiste una percepción de que el enfoque de Taguchi asume que las interacciones están ausentes y, por lo tanto, el método no es científico. La presencia de interacciones implica que se necesitaría un número mucho mayor de experimentos para estudiar el mismo número de factores de control. Comprender las contribuciones a los factores de ruido es muy difícil. El conocimiento de los factores de ruido y su comportamiento es un requisito previo importante para un experimento eficiente. Si el factor de ruido exhibe variación y se requieren más detalles experimentales utilizando una configuración de matriz externa, entonces será necesario comprender el rango de variación del factor de ruido para seleccionar los niveles de factor. A menudo, el factor de ruido no se puede controlar durante la experimentación. Al comparar tres metodologías para mejorar la calidad se concluye que la metodología de Taguchi se queda corta en la fase de exploración, para la cual brinda una orientación limitada y se enfoca en seleccionar configuraciones óptimas (como opuesto Para obtener una visión en el sistema) es discutible.

La principal desventaja del método de Taguchi es que los resultados obtenidos son solo relativos y no indican exactamente qué parámetro tiene el mayor efecto en el valor de la característica de rendimiento. Además, dado que las matrices ortogonales no prueban todas las combinaciones de variables, este método no debe usarse con todas las relaciones entre todas las variables. El método de Taguchi ha sido criticado en la literatura por su dificultad para explicar las interacciones entre parámetros. Otra limitación es que los métodos de Taguchi están fuera de línea y, por lo tanto, son inadecuados para un proceso de cambio dinámico, como un estudio de simulación. Además, dado que los métodos de Taguchi se ocupan del diseño de la calidad en lugar de la corrección de la calidad deficiente, se

aplican con mayor eficacia en las primeras etapas del desarrollo del proceso.

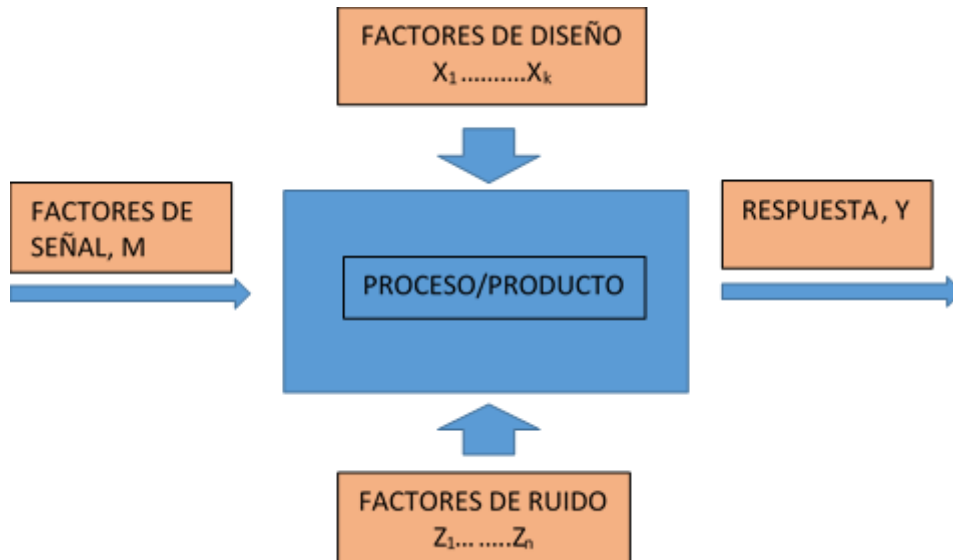


Ilustración 9. Diagrama de bloques del producto/proceso para un experimento de diseño robusto.

Referencia: (Minitab Inc., 2017)

La ecuación de regresión en unidades no codificadas establecidas por el Minitab 18 se registra como:

$$Y = 54.2 - 17.53 * pH - 1.803 * H_2SO_4 - 0.05 * Humedad + 0.637 * pH * H_2SO_4$$

Cuyos resultados se presenta en la siguiente tabla, y donde el valor de Y representa el porcentaje de Fe⁺⁺⁺ en la solución.

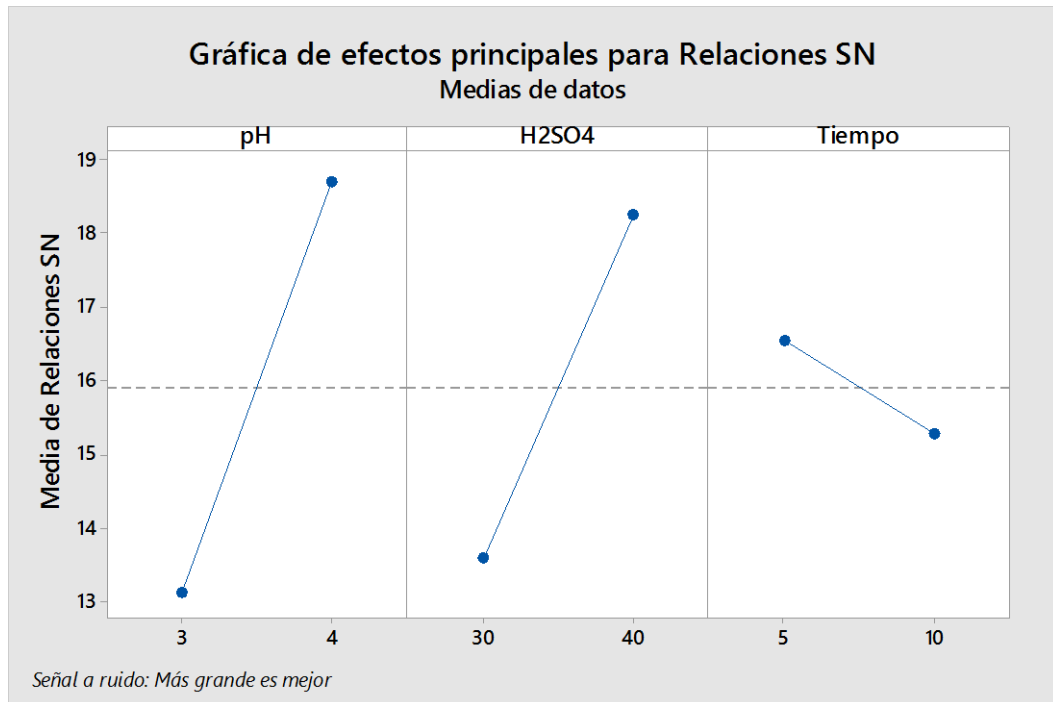
En el experimento de diseñado de Taguchi, los factores de ruido se manipulan para hacer que haya variabilidad y, con base en los resultados, identificar la configuración óptima de los factores de control que haga que el proceso o producto sea robusto o resistente ante la variación provocada por los factores de ruido. Valores más altos en la relación de señal a ruido

(S/N) identifican configuraciones de factores de control que minimizan los efectos de los factores de ruido.

Tabla 20. Valores experimentales y valores pronosticados de acuerdo al Diseño de Taguchi

Muestra	pH	H2SO4	Tiempo	Humedad	Y Experim.	Y Taguchi
1	3	30	5	10	4.97	4.4955
2	3	30	10	20	3.33	3.8047
3	3	40	5	20	6.63	5.5805
4	3	40	10	10	3.84	4.8897
5	4	30	5	20	4.53	6.0792
6	4	30	10	10	6.93	5.3885
7	4	40	5	10	13.56	13.5353
8	4	40	10	20	12.82	12.8445

En las siguientes gráficas se representan las señales de ruido que constituyen la principal contribución a la metodología empleada.



Gráfica 30. Relación de ruido (S/N) de efectos principales

En la Gráfica 31 se muestra que el pH y la concentración del ácido sulfúrico son altamente significativos por lo que ejerce un mayor efecto.

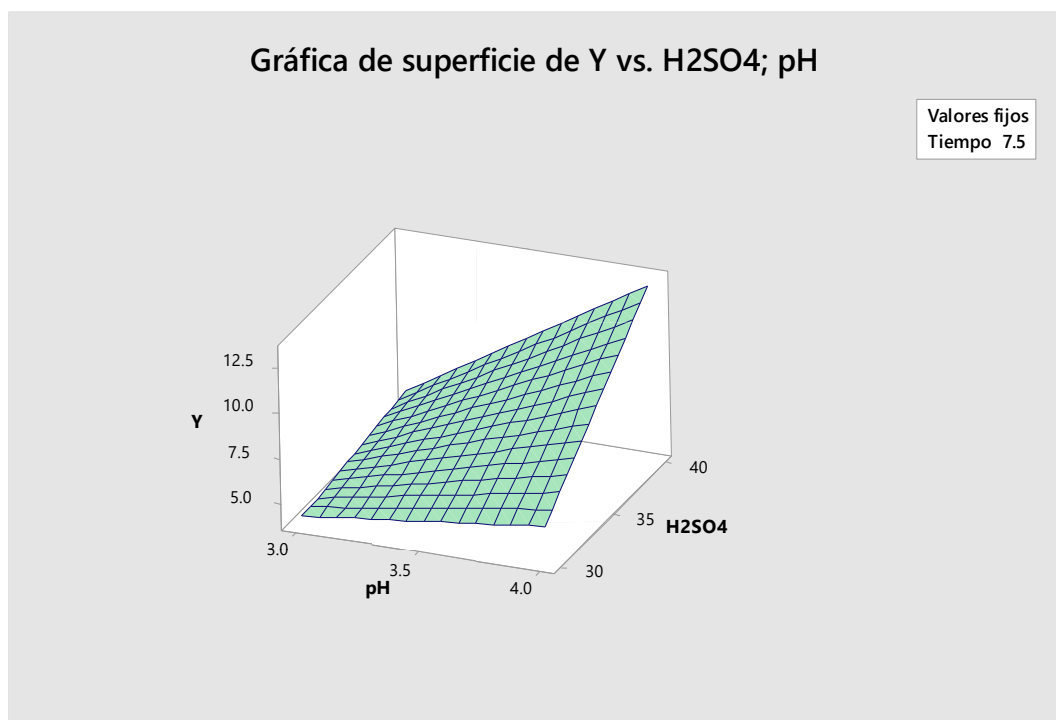
El análisis de varianza aplicando estos factores, queda establecido en la Tabla 21

Tabla 21. Análisis de varianza de pH, concentración y humedad

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	4	102.759	25.6899	9.79	0.045
Lineal	3	82.465	27.4882	10.48	0.043
pH	1	45.491	45.4914	17.34	0.025
H2SO4	1	36.474	36.4744	13.90	0.034
Humedad	1	0.499	0.4988	0.19	0.692
Interacción de 2 factores	1	20.295	20.2949	7.73	0.069
pH*H2SO4	1	20.295	20.2949	7.73	0.069
Error	3	7.872	2.6239		
Total	7	110.631			

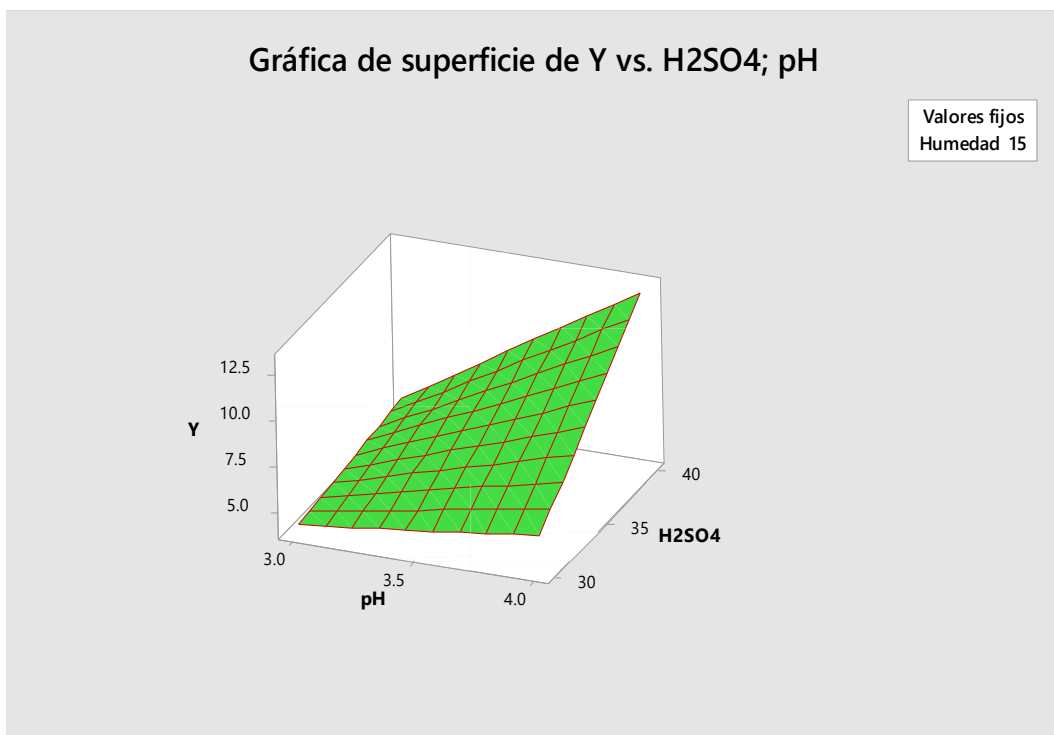
El valor p es la probabilidad que mide la evidencia en contra de la hipótesis nula. Un nivel de significancia de 0.05 indica un riesgo de 5% de concluir que el modelo explica la variación en la respuesta cuando no es así. Si el valor p es menor que o igual al nivel de significancia, se concluye que el modelo explica la variación en la respuesta, por tanto son significativas. Por tanto, el pH y la concentración del ácido sulfúrico son altamente significativos.

En donde el pH y la concentración del ácido sulfúrico son significativas



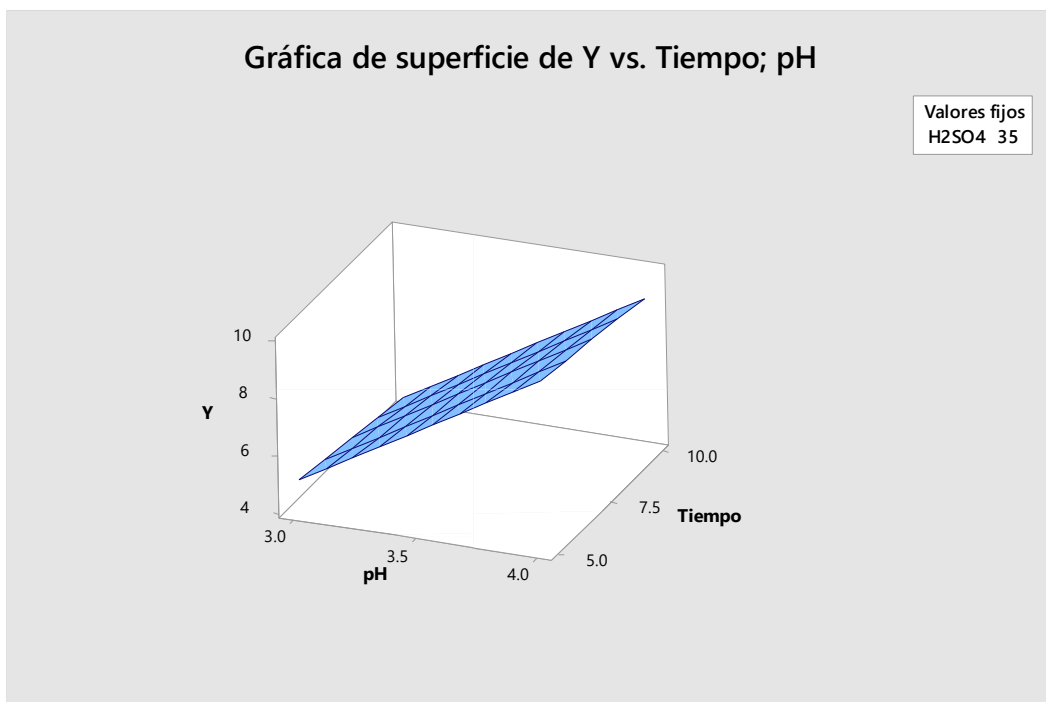
Gráfica 31. Superficie del porcentaje de hierro(III) referida al pH y la concentración de ácido sulfúrico manteniendo constante el tiempo de solubilidad.

La Gráfica 31 muestra la superficie del porcentaje de hierro (III) referida al pH y a la concentración de ácido sulfúrico manteniendo el tiempo constante con un valor de 7.5 minutos.

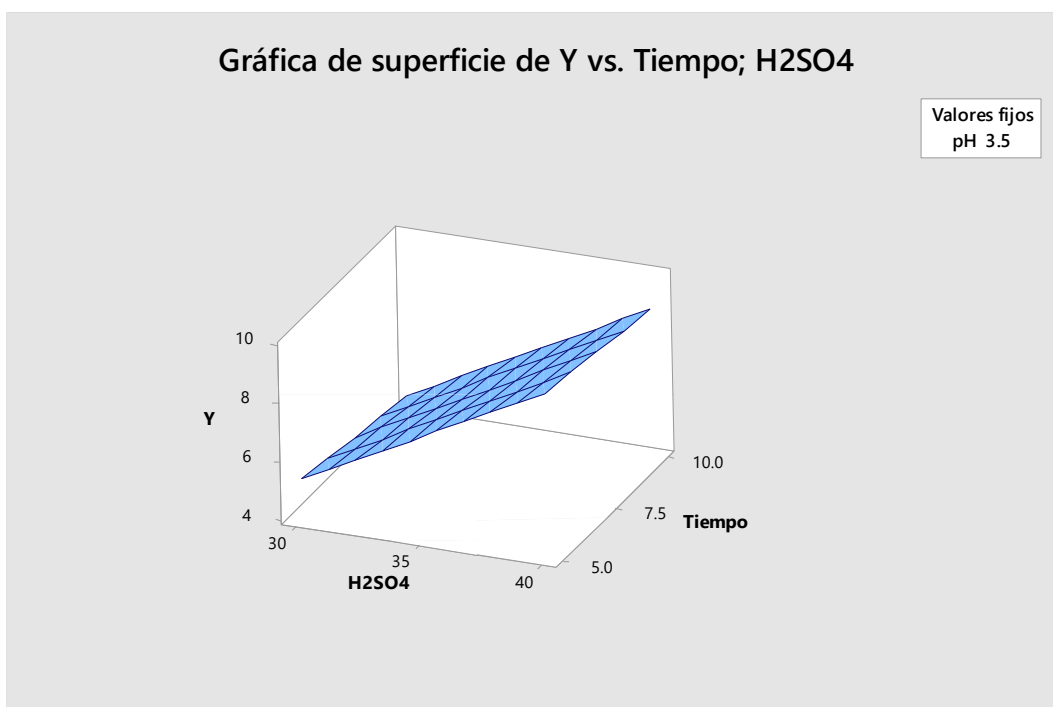


Gráfica 32. Superficie del porcentaje de hierro(III) referida al pH y la concentración de ácido sulfúrico manteniendo constante la humedad

La Gráfica 32 muestra la superficie del porcentaje de hierro (III) referida al pH y a la concentración de ácido sulfúrico manteniendo la humedad del hidróxido de hierro(III) constante con un valor de 15%.



Gráfica 33. Superficie del porcentaje de hierro(III) referida al pH y Tiempo.



Gráfica 34. Superficie del porcentaje de hierro(III) referida a la concentración de ácido sulfúrico y Tiempo

5.2. APORTES INSTITUCIONALES O ADPOSICIÓN DE DECISIONES

De acuerdo al último reporte del Ministerio de Energía y Minas, en base a la resolución ministerial No. 224-2018-MEM-DM, y que se encuentra en vigencia, se cuenta en el Perú con 8 616 pasivos ambientales mineros, en los cuales se encuentran los drenajes ácidos de mina.

Dentro de las alternativas de tratamiento del drenaje ácido de mina se cuenta con la posibilidad de una precipitación selectiva dado que se cuenta con un gradiente de pH como se ha explicado en el desarrollo de la presente investigación, la posibilidad de poder recuperar la presencia de los metales pesados considerando su valor económico y sobre todo el control del ambiente, ha generado la recuperación del hierro para ser transformado en sulfato de hierro(III) y ser utilizado como coagulante gracias a sus múltiples aplicaciones sobre todo en la sedimentación de aguas contaminadas.

El control del pH en la precipitación selectiva en un rango de 3 a 4 hace posible la precipitación del ion Fe^{+++} como un conjunto de complejos, los cuales pueden ser re disueltos con ácido sulfúrico para formar el sulfato de hierro (III).

VI. CONCLUSIONES.

1. Se ha logrado obtener el sulfato de hierro(III) mediante la precipitación selectiva de una muestra sintética de drenaje ácido de mina, separando cobre y zinc.
2. El valor del pH para la precipitación selectiva del hierro(III) tiene los valores óptimos entre 3 y 4
3. La concentración del ácido sulfúrico influye en la obtención del sulfato de hierro(III) a partir del hidróxido de hierro(III) precipitado selectivamente del drenaje ácido de mina obteniéndose buenos resultados para una concentración del 40 % (v/v) como lo demuestra el diagrama la gráfica de efectos principales para medias en el análisis mediante el modelo de Taguchi.
4. Manteniendo la humedad del hidróxido de hierro(III) en un 10 % se garantiza la forma monohidratada del hidróxido de hierro(III), la cual es soluble en solución de ácido sulfúrico.
5. El tiempo de la solubilidad del hidróxido de hierro(III), para el rango de las concentraciones de ácido sulfúrico utilizadas está comprendida por debajo de los 5 minutos y no tiene efectos principales significativos por cuanto en la gráfica de efectos principales para medias tiene una tendencia horizontal.

6. La humedad del hidróxido de hierro(III) que permite la solubilidad con la solución de ácido sulfúrico para la obtención del sulfato de hierro(III) es del 10 %.
7. Mediante las pruebas de sedimentación batch utilizando como coagulante el sulfato de hierro(III) obtenido por la precipitación selectiva del drenaje ácido de mina se logra la sedimentación de la bentonita a malla 200 durante un tiempo de 15 minutos.

VII. SUGERENCIAS

Se sugiere evaluar la solubilidad del hidróxido de hierro(III), desde un punto de vista de la aplicación de la Termodinámica, considerando el equilibrio líquido-sólido, dada la importancia para poder establecer las condiciones óptimas en la obtención del sulfato de hierro(III) cuando el hidróxido se encuentra en forma anhidra.

VIII. REFERENCIA BIBLIOGRAFICA

REFERENCIAS

- Agencia Iberoamericana para la difusión de la Ciencia y la Tecnología. (2018). *Las empresas de la región buscan nuevos usos para el suero lácteo*.
- Altavilla, C., & Ciliberto, E. (2017). *Inorganic Nanoparticles Synthesis, Application and perspectives*. USA: CRC.
- Amin, M., Alazba, A., & Manzoor, U. (2014). Review of Removal of Pollutants from Water/Wastewater Using Different Types of Nanomaterials. *Advances in Materials Science and Engineering*, 1-25.
- Beltrao, P., Cardoso, M., & Castier, M. (2010). A reliable procedure to predict salt precipitation in pure phases. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 195-208.
- Blume, J., D'Agostino, L., Dupont, W., & Greevy, R. (2018). Second-generation p-values: Improved rigor, reproducibility, & transparency in statistical analyses. *Plos One*, 1-17.
- Ccanto, G. (2014). *Metodología de la investigación en Ingeniería Química y Ambiental*. Huancayo: Cultura Peruana.

- Cheng, S., Dempsey, B., & Logan, B. (2007). Electricity generation from synthetic acid-mine drainage water using fuel cell technologies. *Environment Science Technology*, 41, 8149–8153.
- Cheng, S., Jang, J.-H., Dempsey, B., & Logan, B. (2011). Efficient recovery of nano-sized iron oxide particles from synthetic acid-mine drainage (AMD) water using fuel cell technologies. *Water Research*, 45, 303-307.
- Dold, B. (2014). Evolution of Acid Mine Drainage Formation in Sulphidic. *Minerals*.
- Flynn, C. (1984). Hydrolysis of inorganic iron (III) salts. *Chem. rev.*, 31-41.
- Foster, G. (2018). El primer dibujo de la humanidad tiene 73.000 años de antigüedad. *National Geographic España*.
- Garmsiri, M., & Shirazi, H. (2012). A new approach to define batch settling curves for analyzing sedimentation characteristics. *Journal of Mining & Environment*, 103-111.
- Ghani, J., Jamaluddin, H., Rahman, M., & Deros, B. (2013). Philosophy of Taguchi approach and method in design of experiment. *Asian Journal of Scientific Research*, 27'37.
- Googerchian, F., Mohed, A., Emadi, R., & Asgari, M. (2018). Optimization of Pb(II) Ions Adsorption on Nanohydroxyapatite Adsorbents by Applying Taguchi Method. *Journal of Hazardous Materials*, 1-33.
- Guffroy, J. (1999). *El arte rupestre del antiguo Perú*. Institut francais d'études andines.
- Gutiérrez, H., & De la Vara, R. (2012). *Análisis y diseño de experimentos*. México: McGraw Hill.
- Hernández Sampiere, R., Fernández Collado, C., & Baptista Lucio, P. (2016). *Metodología de la investigación* (5 ed.). Lima, Perú: McGraw-Hill/Interamericana Editores, S.A. de C. V.

- Hernández Sampieri, R., Fernández Collado, C., & Baptista Lucio, M. (2014). *Metodología de la Investigación*. México: Mc Graw Hill.
- Ji, D., Wei, Z., Mazzoni, S., Mengarelli, M., Rajoo, S., Zhao, J., . . . Romagnoli, A. (2018). Thermoelectric generation for waste heat recovery: Application of a system level design optimization approach via Taguchi method. *Energy Conversion and Management*, 507'516.
- Kaglevich, P., Viganico, E., Almeida, R., Heck, N., Homrich, I., & Menezes, J. (2014). Production of Ferrous Sulfate From Steelmaking Mill Scale. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 353-359.
- Khan, M., Warriar, P., Peters, C., & Koh, C. (2016). Mean activity coefficient of electrolytes: A critical evaluation of four physical models. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 1-17.
- Kotari, R. (2004). *Research methodology*. New Delhi: Newage International.
- Kumar, R. (2011). *Research Methodology* . New Delhi: SAGE.
- Liang, Z., Wang, Y., Zhou, Y., Liu, H., & Wu, Z. (2009). Hydrolysis and coagulation behavior of polyferric sulfate and ferric sulfate. *Water Science & Technology—WST*, 1129-1135.
- Loosdrecht, M., Nielsen, P., Lopez-Vazquez, C., & Brdjanovic, D. (2016). *Experimental Methods in Wastewater Treatment*. London: IWA Publishing.
- Lui, J., Cheng, X., Qi, X., Li, N., & Tian, J. (2018). Recovery of phosphate from aqueous solutions via vivianite crystallization: thermodynamics and influence of pH. *Chemical Engineering Journal*, 1-22.
- Luptakova, A., Balintova, M., Jencarova, J., Macingova, E., & Prascakova, M. (2010). Metals recovery from acid mine drainage. *Nova Biotechnologica*, 10(1), 23-32.
- Menezes, J., Colling, A., Silva, R., & Dos Santos, R. (2017). Ferric Sulphate Coagulant Obtained by Leaching from Coal Tailings. *Mine Water Environ*.

- Menezes, J., Colling, A., Silva, R., & Santos, R. (2017). Ferric Sulphate Coagulant Obtained by Leaching from Coal Tailings. *Mine Water Environ.*
- Michelsen, M. (1982). The isothermal flash problem. part I. Stability. *Fluid Phase Equilibria*, 1-19.
- Michelsen, M. (1982). The isothermal flash problem. Part II. Phase-split calculation. *Fluid Phase Equilibria*, , 21-40.
- Minitab 18. (15 de Agosto de 2018). *Support.minitab*. Obtenido de <http://support,minitab.com>
- Minitab Inc. (2017). *Introducción a Minitab 18*. United States: Minitab.
- Murad, E., & Rojik, P. (2005). Iron mineralogy of mine-drainage precipitates as environmental indicators: review of current concepts and a case study from the Sokolov Basin, Czech. *Clay Minerals* , 427-440.
- Perrone, J. (2013). *Chemical Thermodynamic of iron*. Canada: Organisation for Economic Co-Operation and Development (OECD).
- Pohanish, R. (2015). *Pesticides and Agricultural Chemicals*. Elsevier.
- RRUFF. (20 de Julio de 2018). *Database of Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals*. Obtenido de RRUFF Project: <http://rruff.info/>
- Ryan, M., Kney, A., & Carley, T. (2017). A study of selective precipitation techniques used to recover refined iron oxide pigments for the production of paint from a synthetic acid mine drainage solution. *Applied Geochemistry*, 27-35.
- Salminen, J., Blomberg, P., Makinen, J., & Rasanen, L. (2015). Environmental Aspects of Metals Removal from Waters and Gold Recovery. *AIChE Journal*, 2739-2748.
- Sansano Caramazana, A. (2015). *Síntesis y caracterización espectroscópica de sulfatos de hierro: Implicaciones en*

astrobiología y la exploración de Marte.. Tesis Doctoral 2015.
Valladolid: Universidad de Valladolid. Facultad de Ciencias.

- Simate, G., & Ndlovu, S. (2014). Acid mine drainage: Challenges and opportunities. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1785-1083.
- Skoronski, E., Ohrt, A., Oliveira, R., Trevisan, V., Fernandes, M., Miguel, T., . . . Martins, P. (2016). Using Acid Mine Drainage to Recover a Coagulant from Water Treatment Residuals. *Mine Water Environ.*
- Stadtherr, M., Xu, G., Burgos-Solórzano, G., & Haynes, W. (2007). Reliable computation of phase stability and equilibrium using interval methods. *Int. J. of Reliability and Safety*, 1-22.
- Tsanas, C., Stenby, E., & Yan, W. (2018). Calculation of multiphase chemical equilibrium in electrolyte solutions with non stoichiometric methods. *Fluid Phase Equilibria*, 1-50.
- Uriel, E. (2017). *Introducción a la Econometría. Contraste de hipótesis en el modelo de regresión múltiple.* Valencia: Universidad de Valencia.
- Wackerly, D., Mendenhall, W., & Scheaffer, R. (2010). *Estadística matemática con aplicaciones.* Australia: Cengage Learning.
- Yu, B., & Liu, Y. (2018). Improvement in phase purity and yield of hydrothermally synthesized smectite using Taguchi method. *Applied Clay Science*, 103-109.
- Zolgharnein, J., & Rastgordani, M. (2018). Optimization of simultaneous removal of binary mixture of indigo carmine and methyl orange dyes by cobalt hydroxide nano particles through Taguchi method. *Journal of Molecular Liquid*, 1-38.

IX. ANEXOS

ANEXO A



**ANÁLISIS POR ESPECTROFOTOMETRÍA
DE ABSORCIÓN ATÓMICA**

RESULTADO DE ANÁLISIS N° 05-2018

Interesado : Ore Núñez, Elizabeth Cecilia
Tipo de Muestra : Soluciones de Hierro.
Determinación : Hierro
Método de Análisis : Flama

RESULTADOS

Muestra	Fe (ppM)	Muestra	Fe (ppM)
1	49.7000	5	45.3387
2	33.3025	6	69.8200
3	66.2650	7	135.6013
4	38.4375	8	128.1962

- * Los resultados obtenidos se refieren solo a las soluciones ensayadas.
- * Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de productos o como certificado del sistema de calidad.

S. Benítez
Dr. SALVADOR B. BENDEZÚ MONTES
Director



c.c./Archivo

Ciudad Universitaria Av. Mariscal Castilla N° 3909 - El Tambo – Huancayo
Pabellón "C" segundo piso
Telef. 481062 – Anexo 3768 Fax: (064) 248595



**ANÁLISIS POR ESPECTROFOTOMETRÍA
DE ABSORCIÓN ATÓMICA**

RESULTADO DE ANÁLISIS N° 06-2018

Interesado : Ore Núñez, Elizabeth Cecilia
Tipo de Muestra : Soluciones con contenido de Fe, Cu y Zn.
Determinación : Hierro, Cobre y Zinc
Método de Análisis : Flama

RESULTADOS

Muestra	Fe (ppM)	Cu (ppM)	Zn (ppM)
1	0.7942	26.2108	57.6150
2	< 0.04	6.3028	54.3050

- Los resultados obtenidos se refieren solo a las soluciones ensayadas.
- Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de productos o como certificado del sistema de calidad.


Dr. SALVADOR B. BENDEZÚ MONTES
Director



c.c./Archivo

ANEXO B



