

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**  
**CARRERA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**“REMOCION DE METALES PLOMO (Pb) Y ZINC (Zn) DE LAS AGUAS DEL  
RIO T'ORO Q'OCHA POR PRECIPITACION ALCALINA EN LA CIUDAD DE  
JULIACA”**

**TESIS**

**PRESENTADA POR:  
DERLY WILLER APAZA ASQUI**

**PARA OPTAR AL TÍTULO DE:  
INGENIERO QUÍMICO**

**PUNO – PERU**

**2015**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**  
**ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**REMOCION DE METALES PLOMO (Pb) Y ZINC (Zn) DE LAS  
AGUAS DEL RIO T'ORO Q'OCHA POR PRECIPITACION  
ALCALINA EN LA CIUDAD DE JULIACA**

**TESIS PRESENTADA POR:**

**DERLY WILLER APAZA ASQUI**

**PARA OPTAR EL TITULO DE: INGENIERO QUIMICO**

**APROBADA POR EL JURADO REVISOR CONFORMADO POR:**

**PRESIDENTE** : .....  
Ing. M.Sc. NORBERTO/SIXTO MIRANDA ZEA

**PRIMER MIEMBRO** : .....  
Ing. M.Sc. GERMAN QUILLE CALIZAYA

**SEGUNDO MIEMBRO** : .....  
Ing. M.Sc. CIRO HERNAN VERA ALATRISTA

**DIRECTOR DE TESIS** : .....  
Ing. M.Sc. ROGER HUANQUI PÉREZ

**PUNO PERU**

**2015**

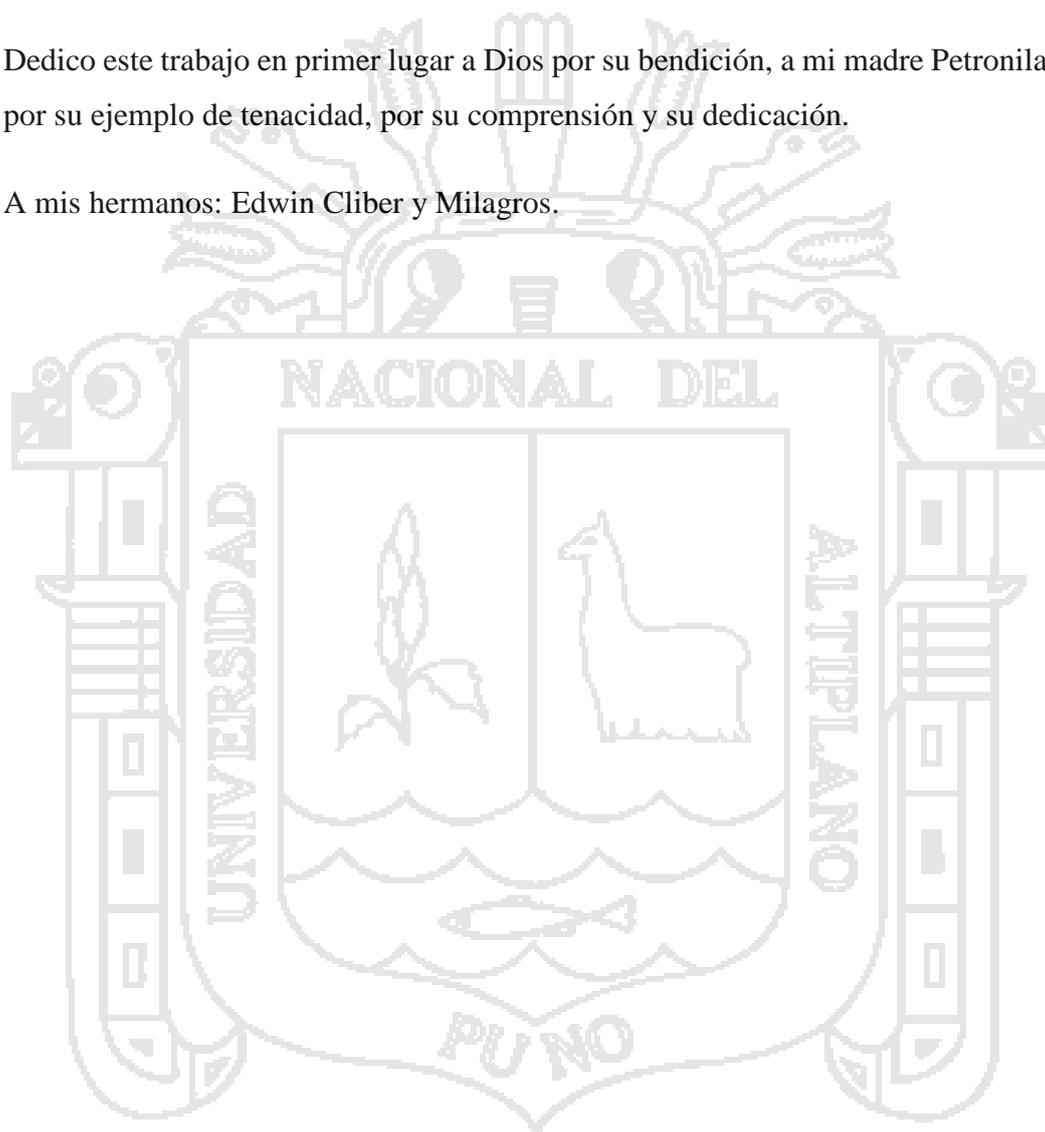
LINEA: Tecnologías ambientales y recursos naturales

TEMA: Tratamiento de aguas

## DEDICATORIA

Dedico este trabajo en primer lugar a Dios por su bendición, a mi madre Petronila Máxima por su ejemplo de tenacidad, por su comprensión y su dedicación.

A mis hermanos: Edwin Cliber y Milagros.



## AGRADECIMIENTOS

Al término de esta etapa de mi vida, expreso un profundo agradecimiento a quienes con su ayuda, apoyo y comprensión me alentaron a dar este paso, y así comenzar una etapa aún más enriquecedora.

No es fácil llegar, se necesita ahínco, lucha y deseo, pero sobre todo voluntad de superación ante diversas situaciones, que nos pone la vida, y que para poder superarlos es necesario contar con la convicción en nuestros ideales.

El paso a través de la Universidad, no hubiera sido posible sin el apoyo de mi familia. Gracias a mi madre, Petronila Máxima, por su infinito esfuerzo realizado, y por inculcarme valores para ser una persona de bien. A mis hermanos Edwin Cliber y Milagros por su apoyo incondicional, cariño y alegría.

Agradezco a todos los docentes de la Facultad de Ingeniería Química por su enseñanza y paciencia en mi formación profesional.

También agradezco al personal administrativo por su atención.

Agradezco a todos mis compañeros que compartimos las enseñanzas durante mi permanencia en la Universidad.

Finalmente doy gracias a mi Director de Tesis Ing. M.Sc. Roger Huanqui Pérez y mis jurados de tesis Ing. M.Sc. Noberto Sixto Miranda Zea, Ing. M.Sc. Germán Quille Calizaya e Ing. M.Sc. Ciro Hernán Vera Alatrística por su apoyo en la realización de la presente tesis.

## INDICE

<b>RESUMEN</b>	
<b>INTRODUCCIÓN</b>	
<b>CAPITULO I</b>	1
<b>1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b>	1
1.1.1 PLANTEAMIENTO	1
1.1.2 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA	3
1.1.3 PROBLEMA GENERAL	3
1.1.4 PROBLEMAS ESPECÍFICOS	3
<b>1.2 ANTECEDENTES</b>	4
1.2.1 ANTECEDENTES A NIVEL NACIONAL	4
1.2.2 ANTECEDENTES A NIVEL INTERNACIONAL	6
<b>1.3 OBJETIVOS</b>	11
1.3.1 OBJETIVO GENERAL	11
1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
<b>1.4 JUSTIFICACION</b>	12
<b>CAPITULO II</b>	14
<b>2.1 MARCO TEORICO</b>	14
2.1.1 PRECIPITACIÓN QUÍMICA	14
2.1.2 PRECIPITACIÓN ALCALINA E INTERFERENCIAS	14
2.1.3 PROCESO DE COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN	17
2.1.4 COAGULACIÓN	18
2.1.5 FLOCULACIÓN	18
2.1.6 SEDIMENTACIÓN	19
2.1.7 ENSAYOS DE “PRUEBAS DE JARRA”	19
2.1.8 CARACTERÍSTICAS DE LAS AGUAS DE RIO	20
2.1.9 CONTAMINACIÓN DEL AGUA Y AGUAS RESIDUALES	20
2.1.10 TRATAMIENTO FISICOQUÍMICO DE AGUAS RESIDUALES	21
2.1.11 METALES PRESENTES EN EL AGUA	21
2.1.12 LODO ACTIVO	22
2.1.13 PLOMO (II)	22
2.1.13.1 Comportamiento ácido-base	22
2.1.13.2 Reacciones de precipitación	22

2.1.13.3 Plomo (Pb) y agua.....	23
2.1.13.4 Solubilidad del plomo y de sus compuestos .....	23
2.1.13.5 Efectos del Plomo sobre la salud .....	24
2.1.14 ZINC (II) .....	25
2.1.14.1 Zinc (Zn) y agua.....	25
2.1.14.2 Solubilidad del zinc y de sus derivados .....	26
2.1.14.3 Efectos del Zinc sobre la salud.....	27
2.1.15 CURVA DE VALORACIÓN .....	28
2.1.16 MARCO LEGAL .....	28
2.1.17 DISEÑO EXPERIMENTAL ESTADÍSTICO .....	29
2.1.17.1 Diseño factorial 2 <sup>k</sup> .....	29
2.1.17.2 Metodología de superficie de respuesta .....	30
2.1.17.3 Análisis de una superficie de respuesta de segundo orden .....	31
2.1.17.4 Optimización simultánea.....	32
<b>2.2 HIPOTESIS .....</b>	<b>33</b>
2.2.1 HIPÓTESIS GENERAL .....	33
2.2.2 HIPÓTESIS ESPECÍFICA .....	33
<b>2.3 IDENTIFICACIÓN DE VARIABLES .....</b>	<b>33</b>
2.3.1 VARIABLE INDEPENDIENTE (CAUSA).....	33
2.3.2 VARIABLE DEPENDIENTE (EFECTO).....	34
2.3.3 VARIABLE INTERVINIENTE .....	34
<b>CAPITULO III .....</b>	<b>35</b>
<b>3.1 MÉTODOLÓGIA DE LA INVESTIGACION .....</b>	<b>35</b>
3.1.1 GENERALIDADES .....	35
3.1.2 MATERIALES Y EQUIPOS .....	35
3.1.3 REACTIVOS .....	35
3.1.4 DISEÑO DE ESTUDIO DE LA INVESTIGACIÓN .....	36
3.1.4.1 Caracterización del Área de Investigación.....	36
3.1.4.2 Muestra de estudio .....	36
3.1.4.3 Caracterización inicial de las aguas del rio T´oro Q´ocha .....	36
3.1.4.4 Determinación de metales .....	37
3.1.4.5 Metodología analítica.....	37
3.1.4.6 Preparación de soluciones químicas para prueba de jarras .....	40

3.1.4.7 Prueba de jarras .....	40
3.1.4.8 DIAGRAMA DE FLUJO DE LA PRUEBA DE JARRAS.....	40
3.1.4.9 Curva de neutralización.....	41
3.1.4.10 Rendimiento de remoción de metales .....	42
3.1.5 DISEÑO EXPERIMENTAL DE LA INVESTIGACIÓN.....	42
3.1.6 ESQUEMA DE LA INVESTIGACIÓN .....	45
<b>CAPITULO IV .....</b>	<b>46</b>
<b>4.1 RESULTADOS Y DISCUSION.....</b>	<b>46</b>
4.1.1 CONSIDERACIONES PRELIMINARES PARA CADA PRUEBA EXPERIMENTAL .....	46
4.1.2 DESCRIPCIÓN DE LA PRUEBA EXPERIMENTAL.....	46
4.1.3 ANÁLISIS DE LA VARIANZA.....	47
4.1.4 ANÁLISIS DE EFECTOS PRINCIPALES.....	51
4.1.5 ANÁLISIS DE REGRESIÓN.....	52
4.1.5.1 Localización del punto estacionario para $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .....	54
4.1.5.2 Localización del punto estacionario para NaOH .....	54
4.1.6 SUPERFICIE DE RESPUESTA ESTIMADA .....	55
4.1.6.1 Localización de puntos óptimos simultáneos.....	57
4.1.7 CURVA DE NEUTRALIZACIÓN .....	58
4.1.8 EFICIENCIA DE REMOCIÓN.....	60
4.1.9 DISCUSIÓN.....	61
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>62</b>
<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>64</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>65</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>67</b>

## INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 REACCIONES DE PRECIPITACIÓN ALCALINA.....	15
Tabla 2.2 CONSTANTES DEL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD $K_{ps}$ A 25 °C.....	15
Tabla 2.3 COMPARACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LOS AGENTES PRECIPITANTES .....	16
Tabla 3.1 CONCENTRACIÓN INICIAL DE METALES Pb, Zn EN AGUAS DEL RIO T'ORO Q'OCHA .....	36
Tabla 3.2 NIVELES DE CALIBRACIÓN Y RANGOS APROPIADOS PARA LA CALIBRACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA DETERMINACIÓN POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA INDUCTIVAMENTE ACOPLADO.....	39
Tabla 3.3 NIVELES INFERIOR Y SUPERIOR DE LOS FACTORES DE ESTUDIO.....	43
Tabla 3.4 CUADRO DE ORDEN ALEATORIO DE PRUEBAS PARA $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .....	44
Tabla 3.5 CUADRO DE ORDEN ALEATORIO DE PRUEBAS PARA NaOH.....	44
Tabla 4.1 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS EXPERIMENTALES PARA $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .....	46
Tabla 4.2 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS EXPERIMENTALES PARA NaOH.....	47
Tabla 4.3 ANÁLISIS DE LA VARIANZA PARA Pb CON $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .....	48
Tabla 4.4 ANÁLISIS DE LA VARIANZA PARA Zn CON $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .....	49
Tabla 4.5 ANÁLISIS DE LA VARIANZA PARA Pb CON NaOH .....	49
Tabla 4.6 ANÁLISIS DE LA VARIANZA PARA Zn CON NaOH .....	50
Tabla 4.7 COEFICIENTES DE REGRESIÓN PARA Pb y Zn CON $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .....	53
Tabla 4.8 COEFICIENTES DE REGRESIÓN PARA Pb y Zn CON NaOH.....	53
Tabla 4.9 OPTIMIZACIÓN DE FACTORES PARA Pb y Zn CON $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .....	58
Tabla 4.10 OPTIMIZACIÓN DE FACTORES PARA Pb y Zn CON NaOH.....	58
Tabla 4.11 DATOS DE NEUTRALIZACIÓN CON $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y NaOH.....	59
Tabla 4.12 EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE Pb y Zn CON $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y NaOH .....	60

## INDICE DE FIGURAS

Fig. 2.1 SOLUBILIDADES DE HIDRÓXIDOS METÁLICOS EN FUNCIÓN DEL pH .....	16
Fig. 2.2 GRÁFICA DE CONTORNO DE UNA SUPERFICIE DE RESPUESTA .....	30
Fig. 2.3 EL ÓPTIMO SIMULTANEO (GLOBAL) ES UNA SOLUCIÓN DE COMPROMISO .....	32
Fig. 3.1 ESQUEMA DE LA INVESTIGACIÓN .....	45
Fig. 4.1 GRÁFICO DE EFECTOS PRINCIPALES PARA Pb CON $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .....	51
Fig. 4.2 GRÁFICO DE EFECTOS PRINCIPALES PARA Zn CON $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .....	51
Fig. 4.3 GRÁFICO DE EFECTOS PRINCIPALES PARA Pb CON NaOH .....	52
Fig. 4.4 GRÁFICO DE EFECTOS PRINCIPALES PARA Zn CON NaOH .....	52
Fig. 4.5 SUPERFICIES DE RESPUESTA PARA Pb y Zn CON $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .....	56
Fig. 4.6 SUPERFICIES DE RESPUESTA PARA Pb y Zn CON NaOH .....	57
Fig. 4.7 CURVAS DE NEUTRALIZACIÓN DEL AGUA DE RIO T'ORO Q'OCHA .....	59



## RESUMEN

El presente trabajo se dirige hacia el estudio de la remoción de metales pesados como el plomo y zinc presentes en las aguas residuales del río T´oro Q´ocha, de la ciudad de Juliaca, que contiene plomo (0,2889 mg/L) y zinc (2,3800 mg/L), y que estas superan los límites máximos permisibles de los Estándares de Calidad Ambiental Categoría 3, de la Ley General de Aguas de nuestro país.

Aplicando el proceso de precipitación alcalina utilizando hidróxido de calcio e hidróxido de sodio, los resultados más relevantes obtenidos en esta investigación se dieron a partir de las variables de operación planteados para el diseño experimental de superficie de respuestas: pH (9,77) para  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y (8,92) para NaOH, respecto a la velocidad de mezcla (40 rpm) para ambos hidróxidos y para la velocidad de agitación (20 minutos) para ambos hidróxidos, con estas variables se logró una eficiencia de remoción Pb (99,10%), Zn (99,50%) utilizando  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y Pb (98,55%), Zn (99,06%) con NaOH.

De acuerdo al diseño experimental de superficie de respuestas usado y aplicando una solución matemática general para la localización de puntos óptimos simultáneos a mejor tratamiento a partir del modelo de segundo orden, se obtiene para el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para ambos metales simultáneamente: pH 9,77; velocidad de agitación 30 rpm y tiempo de agitación 19,2 minutos; por otra parte para el NaOH los resultados dieron: pH 8,93; velocidad de mezcla 30 rpm y tiempo de agitación 19,18 minutos.

Con objeto de establecer la influencia que el pH, velocidad de agitación y el tiempo de agitación ejerce en el proceso de precipitación alcalina del agua residual del río T´oro Q´ocha, la validez del modelo de regresión matemático quedó demostrada por la similitud de los valores hallados por el modelo matemático y los resultados experimentales.

Por consiguiente para encontrar mejores niveles de los factores controlados, fue viable aplicar la metodología de superficie de respuesta para llevar a cabo el presente trabajo de investigación.

## INTRODUCCIÓN

A partir de la década de los 60' se incrementa los términos tales como contaminación del aire y del agua, protección del medio ambiente, ecología. En el presente trabajo de investigación experimental se presta especial atención a los metales pesados Plomo y Zinc presentes como contaminantes del río T'oro Q'ocha en la ciudad de Juliaca, que es afluente del río Coata y que este desemboca en el Lago Titicaca.

Como consecuencia de esta contaminación tanto por las aguas residuales, pluviales y desechos sólidos que hacia ella se evacuan producidos por la misma población, centros mineros etc. Los efectos adversos son cada vez más notorios como:

- Desaparición de la flora y fauna acuática
- Disminución del oxígeno del agua, entre otros.

En los últimos años existen investigaciones sobre diversos tipos de tratamiento de aguas de efluentes que de alguna manera tienen tecnologías con características propias y de importancia, pero el principal interés de este trabajo es evaluar la factibilidad y desarrollo de los principios de diseño experimental de superficie de respuestas de aplicación general, para cualquier tratamiento de aguas residuales, que permita conseguir una selección adecuada de los parámetros de tratamiento y respuestas óptimas en cuanto a remoción de Plomo y Zinc por precipitación alcalina. Para lograr una eficiencia de remoción óptima de estos metales pesados Pb y Zn se evalúan en laboratorio pruebas de jarra teniendo como variables pH, velocidad de agitación y tiempo de agitación, utilizando como precipitantes  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{NaOH}$  y los resultados químicos finales luego del tratamiento por su alta resolución, se hace por la técnica de instrumentación de espectroscopia de emisión por plasma inducido ICP-OES.

Tanto el diseño experimental, prueba de jarras, método instrumental y las variables de operación aplicados a este trabajo de investigación nos permite definir una nueva alternativa tecnológica de remoción de metales pesados Pb y Zn de las aguas del río T'oro Q'ocha de la ciudad de Juliaca.

## CAPITULO I

### 1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

#### 1.1.1 *Planteamiento*

La calidad del agua está definida por su composición y características físicas, químicas y biológicas, adquiridas a través de diferentes procesos naturales y antropogénicos. La calidad natural y su variación espacial y temporal se modifican a consecuencia de las múltiples actividades socioeconómicas, de acuerdo con las características propias de estas dinámicas y puede dar origen a la contaminación de la misma.

Se define como “Contaminación”, a la modificación físico, química o biológica del agua, en cantidades excesivas tales que ponen o pueden poner en peligro la salud del hombre, su bienestar o los recursos naturales, de un modo directo. La contaminación debe tener un indicador y se evidencia cuando la capacidad del medio para absorberla o reducirla empieza a ceder. (Perry & Green, 1992)

La ciudad de Juliaca considerada zona industrial de la Región de Puno, tiene concentrada el 90 % de las diferentes industrias, entre las que podemos citar:

- Bebidas no alcohólicas
- Fábrica de conservas
- Galvanoplastia
- Cemento
- Industria metal mecánica
- Curtiembres (peleterías)
- Fábrica de hilados
- Fábrica de textiles
- Fábrica de teñidos

Este proceso de contaminación se inició desde la década de los 60, pero es a partir de los 80 donde se incrementa y se manifiestan los primeros síntomas, a consecuencia del crecimiento de la población de la Ciudad de Juliaca y a una falta de adecuados servicios públicos de alcantarillado, tratamiento de aguas y gestión de residuos sólidos.

Dicha contaminación no solo pone en riesgo la salud humana, también afecta a la flora y fauna de sus inmediaciones, siendo aún más grave, que la descarga de estas aguas forman parte de la contaminación del Lago Titicaca. (ANA, 2012)

En vista que existen diferentes métodos de remediación, de los cuales ninguno de ellos es aplicado por las entes responsables ya sea por motivos o cuestiones diversas, para el tratamiento de las aguas residuales del río T'oro Q'ocha, como parte del problema también debemos ser parte de la solución.

El gobierno al establecer normatividades cada vez más estrictas, motiva de alguna manera en la investigación y desarrollo de métodos más efectivos para la remoción de estos metales pesados como plomo y zinc, que involucren abaratar costos y el uso de recursos naturales disponibles en nuestra región. Estos metales pesados tóxicos que, a bajas concentraciones en los humanos, puede causar enfermedades en el sistema gastrointestinal, neuromuscular, sistema nervioso central, enfermedades hematológicas, renales y reproductivas; están asociados a la esterilidad y muerte neonatal que también tiene efectos teratogénicos y cancerígenos. Para esto el Ministerio del Ambiente a través del Decreto Supremo N° 002-MINAM del 2008 fija los Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para Aguas. (ver Anexo A).

La falta de cultura ambiental en nuestra sociedad hace que enfrentemos estos retos día a día y precisamente al propósito de encontrar soluciones sostenibles es otro factor que nos enfrenta con cuestiones económicas, políticas y tecnológicas. De esta manera, queda claro lo que nos compete a nosotros como sujetos investigadores.

La tecnología propuesta en este trabajo de investigación es profundizada en su estudio para poder optimizar los parámetros de carácter multirrespuesta. Y frente a esto surgen muchas interrogantes.

### **1.1.2 Definición del Problema**

La remoción de metales pesados disueltos en el río T´oro Q´ocha, de la ciudad de Juliaca cuyas aguas son afluentes del Lago Titicaca, utilizando el método de precipitación alcalina con hidróxido de calcio, hidróxido de sodio, nos ayudará a acelerar la precipitación de iones de metales pesados y determinar sus parámetros óptimos de operación.

La contaminación de las aguas residuales con metales pesados como el plomo y zinc, son problemas comunes en ríos, lagos y otras fuentes de agua para consumo humano y la agricultura, que requieren especial atención. Esta contaminación antropogénica perjudica severamente la vida acuática de los ríos, lagos y la ecología de su entorno. (Arboleda, 2000) Es necesario promover la utilización de productos naturales que no resulten nocivos, el presente proyecto de investigación se basa en esta premisa y está definida por la siguiente interrogante.

### **1.1.3 Problema General**

¿Por el método de precipitación alcalina será factible la remoción de plomo y zinc de las aguas del río T´oro Q´ocha de la ciudad de Juliaca, utilizando hidróxido de calcio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ )?

### **1.1.4 Problemas Específicos**

- ) ¿Cuál será la concentración de metales disueltos en aguas residuales?
- ) ¿En qué medida se determinarán las curvas de neutralización para metales disueltos por medio de la precipitación alcalina, usando diferentes agentes precipitantes  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{NaOH}$ ?
- ) ¿Se podrá definir la tecnología propuesta, dando a conocer los parámetros óptimos de pH, velocidad de mezclado, tiempo de agitación y modelo matemático para la recuperación de plomo (Pb) y zinc (Zn)?

## 1.2 ANTECEDENTES

### 1.2.1 Antecedentes a nivel Nacional

J Guerra A. et al. (2012) “*Tratamiento de agua con remoción de Plomo aplicando nanotecnología*”. UNI. El trabajo desarrolló una técnica reproducible de fabricación de filtros porosos de discos de bentonita-aserrín y de bentonita, caolinita y dolomita, así como de filtros porosos cilíndricos de bentonita, caolinita y dolomita mediante procesos de mezcla, tamizado, compactación y calcinación. Las pruebas de adsorción del sistema N° 1 demuestran que los filtros de disco hechos de bentonita y aserrín pueden retener plomo con un coeficiente de adsorción de 1 mg de Pb / g de adsorbente. Las pruebas de adsorción del sistema N° 2 demuestran que los filtros de disco hechos de bentonita, caolinita y dolomita pueden retener plomo con un coeficiente de adsorción de 1 mg de Pb /g de adsorbente. Las pruebas de adsorción del sistema N° 3 demuestran que los filtros cilíndricos hechos de bentonita, caolinita y dolomita pueden retener plomo con un coeficiente de adsorción de 2 mg de Pb /g de adsorbente.

J Zárata B. (2005) “*Aplicación de las arcillas en el tratamiento de efluentes electroquímicos*”. UNMSM. El trabajo de investigación experimental, propone una alternativa para la remoción de iones Zinc y Cobre presentes en los efluentes electroquímicos, usando como agente descontaminante arcillas naturales peruanas. El trabajo constó de dos partes, cada una de las cuales se detallan a continuación:

En primer lugar, las muestras tratadas fueron patrones de soluciones de cinc y cobre en concentraciones que iban desde 25 a 500 ppm y 50 a 1000 ppm respectivamente. La relación masa de arcilla / volumen de solución se fijó en 5 gramos/200 ml, estableciéndose el tiempo de agitación en una hora para todos los casos. Trabajando con una arcilla de tipo sódica, los porcentajes de remoción de iones  $Zn^{2+}$  alcanzados en la mayor parte de las pruebas superaron el 90%. Para el caso del cobre, trabajando con una arcilla de tipo cálcica, las remociones obtenidas en la mayoría de los casos estuvieron entre 90 y 99,7 % aproximadamente.

En segundo lugar, se trataron muestras de efluentes procedentes de una empresa electroquímica. Las concentraciones iniciales de los efluentes electroquímicos de Zinc variaron entre 10 y 94 ppm en  $Zn^{2+}$ . Por otra parte, las concentraciones iniciales de los

efluentes electroquímicos de Cobre oscilaron entre 16 y 160 ppm en  $\text{Cu}^{2+}$ . Cuando se trataron las muestras del efluente de Zinc, los porcentajes de remoción obtenidos superaron en todos los casos el 98%. En el tratamiento de las muestras del efluente de Cobre, las arcillas de tipo cálcica lograron una eliminación entre el 85,5 y 98,5 % aproximadamente, a valores de pH regulados entre 4-5 con una solución HCl 0,01 M.

J Santos K. (2010) “*Biosorción de metales pesados (Cu y Zn) empleando lodos activados*”. UNI. En el presente trabajo de investigación, se emplearon lodos activados procedentes de una planta de tratamiento de aguas residuales domésticas, como material biosorbente, con el objetivo de biosorber metales pesados (Cobre y Zinc) y determinar la influencia de los principales parámetros (capacidad de biosorción, tiempo de equilibrio y pH, entre otros), que influyen en el proceso de biosorción. Para poder emplear los lodos activados como biosorbente, éstos fueron sometidos a inactivación térmica, molidos y finalmente tamizados para luego ser empleados en cada una de las pruebas. A partir de los resultados obtenidos, se determinaron los siguientes parámetros de operación: masa óptima de biosorbente de 1,5 gramos, tiempo de equilibrio de 24 horas y rango de pH de 3,5 - 4. El modelo de la isoterma que más se ajustó a los datos experimentales para el Cu y Zn, fue el modelo de Freundlich, Y, el modelo cinético que más se ajustó a los datos experimentales fue el modelo de pseudo-segundo orden. Se realizaron pruebas de biosorción empleando muestras del drenaje ácido de mina proveniente del Túnel Kingsmill, obteniéndose eficiencias de remoción del 98,73 y 67,97% para el Zn y el Cu, respectivamente. Cabe resaltar, que las eficiencias de remoción obtenidas fueron alcanzadas sin someter el biosorbente a mejoramiento o acondicionamiento alguno, como si ocurre en la mayoría de las investigaciones citadas.

J Muñoz J. (2007) *Biosorción de plomo (II) por cáscara de naranja “citrus cinensis” pretratada*, UNMSM. El pretratamiento del material biosorbente se llevó a cabo mediante la reticulación con una solución 0,2M de  $\text{CaCl}_2$ , el pH de esta solución se ajustó a 5 usando una solución 0,05 M de HCl. La reticulación se efectuó manteniendo todo el sistema en agitación constante durante 24h. El material tratado fue secado en una estufa a la temperatura de 40 °C por 24 h. El tamaño de partícula es de 180 – 250  $\mu\text{m}$ . Los experimentos sobre el efecto del pH en el proceso de biosorción de Pb(II) por cáscara de naranja pretratada, mostraron que el rango óptimo de pH se

encontraba entre 4,5 - 5. Del estudio de la cinética del proceso de biosorción, se determinó que el equilibrio se alcanzó a las 4 horas del inicio del proceso de biosorción logrando un porcentaje de remoción de Pb(II) del 40%. Los resultados de los experimentos en batch se procesaron con la ayuda de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. La máxima capacidad de biosorción de Pb(II) por la cáscara de naranja pretratada ( $q$  máximo) fue de 141,05 mg/g.

J) Navarro E. et al. (2006) “*Elucidación del efecto del pH en la adsorción de metales pesados  $Cd^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  mediante biopolímeros naturales*” Universidad Peruana Cayetano Heredia. El efecto del pH en el proceso de biosorción de metales pesados es evaluado desde dos puntos de vista: en el ión metálico, mediante el uso de cationes divalentes y en la superficie del adsorbente, mediante el uso de diversos biopolímeros naturales en la biosorción de un mismo metal. Los resultados, muestran un fuerte efecto del pH en la química acuosa del catión metálico dominada por aquo e hidroxocomplejos, la cual es condicionada por la propia acidez del catión. Los grupos funcionales presentes en la superficie del adsorbente característicos de los biopolímeros también están sujetos al efecto del pH debido a la competencia con iones intercambiables ( $H_3O^+$ ) por los centros activos ionizables. Experimentalmente se comprueba la preferencia de los biosorbentes estudiados por el ion  $Cd^{2+}$  frente al ion  $Zn^{2+}$ , siendo el alga *Lessonia trabeculata*, rica en polialginatos, en sus ambas formas, reticulada y sin reticular, quien reporta la mayor capacidad de adsorción ( $q = 260,5$  mg/g). Se propone que la acidez del catión y de los grupos funcionales del adsorbente son los responsables de la selectividad y eficiencia del proceso.

### **1.2.2 Antecedentes a nivel Internacional**

J) Ribeiro B. et al. (2008) “*Utilización de hidróxido de magnesio en la precipitación de metales pesados Fe, Cu, Zn y Ni*” Universidad de Atacama. El trabajo evalúa el rendimiento del hidróxido de magnesio obtenido de la hidratación de magnesia como agente precipitante para la remoción de metales de los efluentes ácidos. Fue llevado a cabo una comparación entre el óxido (MgO) y el hidróxido ( $Mg(OH)_2$ ) de magnesio en experimentos de precipitación de metales pesados. En un sistema batch fue realizada la precipitación de los metales Fe, Cu, Zn y Ni presentes

en un efluente ácido simulado a pH (1,0). La concentración inicial de los metales varió de 100 a 500 ppm. La precipitación de los hidróxidos de hierro y cinc fue más rápida que la precipitación de los hidróxidos de cobre y níquel. La forma de adición del agente de precipitación (adición parcial o integral) no afectó la concentración final obtenida en la solución, todos estos se encuentran abajo del límite ambiental establecido por la legislación ambiental brasilera. La precipitación tuvo una eficiencia mayor que 99,6% para todas las condiciones experimentales a pH (9,0).

J Soto E. et al. (2004) “*Remoción de metales pesados en aguas residuales mediante agentes químicos*”. Universidad Autónoma de Nuevo León. El trabajo presenta una alternativa para remover metales pesados de aguas residuales que genera la industria galvánica de la ciudad de Monterrey. De acuerdo a los análisis el agua contiene  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ , en cantidades que rebasan la norma mexicana. La experimentación se realizó utilizando un equipo de prueba de jarras. Se utilizaron cuatro coagulantes:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  y  $\text{FeCl}_3$ . Éste último mostró el mejor nivel de remoción, además por microscopia óptica se observó que los flóculos fueron más grandes comparados con los demás. Igualmente, estudiando la cinética de floculación en el equipo de prueba de jarras, se encontró una relación entre el tamaño de los flóculos y nivel de remoción para  $\text{FeCl}_3$  utilizando como coagulante y se determina que el tiempo óptimo de agitación deberá ser de 7 minutos.

J Bustamante E. (2011) “*Adsorción de metales pesados en residuos de café modificados químicamente*”. Universidad Autónoma de Nuevo León. El efecto de la modificación química de los residuos de café (RC) sobre su capacidad de adsorción de  $\text{Pb}(\text{II})$  y  $\text{Cu}(\text{II})$  presentes en soluciones acuosas. Los RC se modificaron con ácido cítrico a diferentes concentraciones (0,1 y 0,6 M). Los adsorbentes modificados se caracterizaron mediante titulaciones potenciométricas para cuantificar los grupos funcionales y sus constantes de disociación y se realizaron experimentos en sistemas de lote, a diferentes valores de pH, para determinar su capacidad de adsorción de  $\text{Pb}(\text{II})$  y  $\text{Cu}(\text{II})$ . Además se realizaron experimentos de cinética de adsorción para determinar el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio. También se evaluó la desorción de los metales previamente adsorbidos usando una solución de  $\text{HCl}$  0,01 M en sistemas en lote. La capacidad de adsorción máxima de  $\text{Pb}(\text{II})$  a pH (4,0) y de  $\text{Cu}(\text{II})$  a pH (5,0), estimada con la isoterma de Langmuir, para los RC modificados con ácido cítrico 0,6

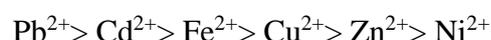
M fue 158,7 y 97,1 mg/g, respectivamente. Basado en los estudios de cinética de adsorción, se requieren 8 y 10 horas para alcanzar el equilibrio de adsorción de Cu(II) y Pb(II) respectivamente. Las pruebas de desorción demuestran la factibilidad de reutilizar el biosorbente. Finalmente, se obtuvieron los espectros de infrarrojo con el fin de confirmar los grupos funcionales involucrados en el proceso de adsorción.

J Castellar G. (2011) “*Remoción de Pb<sup>2+</sup> en disolución acuosa sobre carbón activado en polvo: Estudio por lote*”. Universidad Autónoma del Caribe. Los iones Pb<sup>2+</sup> en disolución acuosa se removieron sobre carbón activado (CA) a  $25 \pm 1$  °C y a un pH de  $4,0 \pm 0,1$ . Experimentos por lotes se realizaron para determinar el efecto de la concentración inicial (20–1000 mg/dm<sup>3</sup>) y la cantidad de adsorbente (0,5-1,0g) sobre la capacidad de adsorción. Los datos de equilibrio se ajustan satisfactoriamente a la isoterma de Freundlich dando una capacidad máxima de adsorción de 37,5 mg/g de CA, para una dosis de 5 g/dm<sup>3</sup>. De los resultados se observa que el carbón activado mejora su capacidad de remoción cuando la concentración inicial aumenta y disminuye cuando la dosis de adsorbente se incrementa.

J Tabti Z. (2014) “*Electroadsorción de plomo sobre carbones activados*”. Universidad de Alicante. Se ha realizado el estudio de la adsorción de plomo sobre los diferentes carbones activados donde se han presentado una elevada capacidad para adsorber el plomo, influenciada por el pH. El plomo sufre reacciones electroquímicas a potenciales de célula de 2 V a pH (2,0) y 1,5 V A pH (5,0) en ausencia de carbón activado. La electroadsorción mejora la capacidad de adsorción de plomo en todos los carbones activados, obteniéndose porcentajes de eliminación muy importantes próximas al 99% comparando con la adsorción. El modelo cinético de pseudo-segundo orden presenta un mejor ajuste de los datos experimentales que el modelo de pseudo-primer orden para el proceso de electroadsorción del plomo a pH (2,0). La velocidad inicial de adsorción se ve fuertemente incrementada por aplicación de un campo eléctrico adecuado. La presencia de grupos oxigenados superficiales obtenidos electroquímicamente mejora la capacidad de adsorción del carbón activado y esta se mejora en presencia de un campo eléctrico. Además, los grupos ácidos introducidos electroquímicamente mejoran la capacidad de intercambio con el Pb<sup>2+</sup>.

J Valencia J. et al. (2013) “*Predicción de las curvas de ruptura para la remoción de plomo (II) en disolución acuosa sobre carbón activado en una columna empacada*”. Universidad Nacional de Colombia. La remoción de iones Pb(II) a partir de una disolución acuosa sobre carbón activado granular se investigó a 27°C bajo condiciones dinámicas en un lecho empacado. En este trabajo se evaluó el efecto de la altura del lecho adsorbente (1-10 cm), el flujo volumétrico (1-5 cm<sup>3</sup>/min) y la concentración inicial (9,8 y 24,9 mg/dm<sup>3</sup>), sobre el tiempo de ruptura y la capacidad de adsorción, a un pH inicial de 4,0. Los resultados muestran que el rendimiento de la columna mejora cuando se incrementa la altura del lecho de carbón activado y disminuye el flujo volumétrico y la concentración inicial. Los datos experimentales de las curvas de ruptura se ajustaron a los modelos BDST (Bed Depth Service Time), Clark y Wolborska. El modelo BDST proporciona el mejor ajuste para describir el comportamiento dinámico en todas las condiciones de operación estudiadas. El modelo de Clark para relaciones de C/C<sub>0</sub> entre 0,05 y 0,5 y el modelo de Wolborska para C/C<sub>0</sub> < 0,2 describen de manera satisfactoria el rendimiento de la columna.

J Pavón T. (1995) “*Influencia de la temperatura en la remoción de metales pesados por el proceso de intercambio iónico utilizando Clinoptilolita-Zeolita*”. Universidad Nacional Autónoma de México. La zeolita tipo clinoptilolita recolectada en el Estado de Oaxaca, México, es una opción atractiva para remover iones del agua potable mediante un proceso de intercambio iónico. Este estudio muestra la selectividad de la zeolita para los cationes Plomo, Cadmio, Zinc, Hierro, Níquel y Cobre en pruebas en lote y en continuo para un ámbito de pH entre 4,0 y 5,0. a dos intervalos de temperatura ambiente (17-23°C) y 35°C. Para las pruebas en lote se emplearon concentraciones de 0,01; 0,03; 0,05; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 y 1,0N de cada uno de los metales de estudio. De estos metales el plomo es quien presenta mayores eficiencias de remoción, del orden de 99% para las concentraciones de 0,01N y 0,03N, sin manifestar influencia por temperatura. En el caso del níquel, hierro y zinc a concentraciones de 0,4 y 0,6N se presentan efectos muy marcados con respecto a la temperatura. De los resultados obtenidos de estas pruebas, se deduce que la selectividad de la zeolita para los iones involucrados es:



Los estudios en columna se realizaron a tres diferentes regímenes de flujo 2,4 y 8 BV/h, logrando mejores eficiencias de remoción al menor flujo. Las condiciones de

regeneración se evaluaron a 4,8 y 16 BV/h con cloruro de sodio a una concentración de 4N con buenos resultados a las seis horas de operación. En pruebas con mezclas binarias y terciaria de los cationes plomo, cadmio y hierro, se comprueba que el plomo se remueve más fácilmente del agua con altas eficiencias aún en presencia de otros cationes. La capacidad de intercambio catiónico (CEC) teórica determinada a partir de la fórmula de la clinoptilolita es de 2,56 meq/g, sin embargo, se obtuvieron las capacidades de intercambio de la zeolita para cada uno de los cationes empleados.



## 1.3 OBJETIVOS

### 1.3.1 *Objetivo General*

Remover metales pesados de plomo (Pb) y zinc (Zn) presentes en aguas del río T´oro Q´ocha de la ciudad de Juliaca por el método de precipitación alcalina utilizando hidróxidos de sodio e hidróxido de calcio.

### 1.3.2 *Objetivos Específicos*

- ) Determinar la concentración de metales de plomo y zinc presentes en las aguas del río T´oro Q´ocha de la ciudad de Juliaca.
- ) Determinar los parámetros físico químicos del proceso de neutralización para metales de plomo y zinc presentes en las aguas residuales del río T´oro Q´ocha utilizando el método de precipitación alcalina, usando agentes precipitantes de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{NaOH}$ .
- ) Definir la tecnología propuesta, según los parámetros óptimos de pH, velocidad de mezclado, tiempo de agitación y el modelo matemático del proceso.

## 1.4 JUSTIFICACION

Uno de los componentes más importantes de la biosfera, es el recurso hídrico. El agua es un compuesto con características únicas, de gran importancia para los seres vivos, el más abundante en la naturaleza desde hace más de 3,000 millones de años, y ocupa tres cuartas partes de la superficie del planeta. (Arboleda, 1975)

Podemos citar el caso del Plomo como el Zinc que se encuentran naturalmente en el agua y su concentración varía dependiendo de la ubicación en la que se encuentre y su exposición a ciertas actividades humanas, es decir, su concentración aumenta cuando el agua se conserva en tanques de metal, en el paso de esta por tuberías (lixiviación/corrosión), o si se encuentra en lugares de excavación, minería, entre otros. (Jimenez, 2005)

Dado que estos minerales se consideran elementos esenciales, ya que son necesarios para el normal desarrollo y crecimiento del hombre, animales y plantas. Así, a pesar de que estos elementos pueden considerarse esenciales, son también elementos tóxicos cuando sus concentraciones sobrepasan determinados valores umbrales que afectan negativamente al desarrollo metabólico de los seres vivos. (Ramalho, 2003)

En el caso del río T'oro Q'ocha que cruza la ciudad de Juliaca las principales fuentes de contaminación por diferentes metales pesados son los sectores industriales de la producción de pigmentos y colorantes (empresas textiles), la galvanoplastia, curtiembres, peleterías, desechos sólidos y la minería; que causan efectos negativos en la flora y fauna.

Frente a esto, actualmente se cuenta con opciones para remover éstos metales pesados de las aguas contaminadas, como: oxidación-reducción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico y tecnologías de membrana, que de alguna manera tienen tecnologías con características propias y de importancia. Sin embargo dichos procesos resultan por lo general muy costosos. Por eso, algunos métodos alternativos comienzan a ser estudiados, como la precipitación alcalina de metales, la cual se basa en la capacidad de formar determinados lodos y luego fácilmente ser eliminados. (Brown, LeMay, Bursten, & Murphy, 2009)

En este contexto, el principal interés de este trabajo es evaluar la factibilidad y desarrollo de los principios de diseño experimental de aplicación general, para cualquier tratamiento de aguas residuales, que permita conseguir una selección adecuada de los parámetros de tratamiento y respuestas óptimas en cuanto a remoción de Pb y Zn por precipitación alcalina.

Además, en la búsqueda de encontrar elementos naturales como el hidróxido de calcio, en sus diferentes formas químicas sin alterar el ecosistema, y su disponibilidad de materia prima en grandes cantidades en el departamento de Puno, constituye un panorama interesante para el Ingeniero Químico; por lo que se justifica la realización del presente trabajo de investigación.



## CAPITULO II

### 2.1 MARCO TEORICO

#### 2.1.1 *Precipitación química*

El término precipitación se utiliza más para describir procesos como la formación de sales insolubles, o la transformación química de un ión en otro con mayor o menor estado de oxidación que provoque la formación de un compuesto insoluble.

Este proceso es ampliamente usado para tratamiento de efluentes inorgánicos, ya que al ajustar el pH a condiciones básicas, los iones metálicos disueltos se convierten en compuestos insolubles por la reacción química con un agente precipitante. Típicamente el precipitado metálico de la solución es un hidróxido como se muestra en la reacción:



Donde  $M^{2+}$  y  $OH^{-}$  representan los iones metálicos disueltos y el agente precipitante respectivamente, mientras  $M(OH)_2$  es el hidróxido metálico insoluble. (Ribeiro, Paim, & Rocha, 2008)

#### 2.1.2 *Precipitación alcalina e interferencias*

La precipitación alcalina es un proceso automático y controlado por una solución de pH básico. Al aumentar el valor del pH con una solución común alcalina como NaOH,  $Ca(OH)_2$ , el hidróxido metálico correspondiente se vuelve insoluble y se precipita en la solución.

La solubilidad que se obtiene teóricamente generalmente no es la misma que en la práctica. La solubilidad teórica se puede definir como el número de moles o miligramos de soluto que se pueden disolver en un litro de solución. (Brown, LeMay, Bursten, & Murphy, 2009)

A continuación en la tabla 2.1 se muestran las reacciones que se llevan a cabo de los metales al estar en contacto con los hidróxidos. Cabe notar, que al combinar la figura 2.1 y la tabla 2.1 se puede saber en qué intervalo de pH se van a obtener hidróxidos metálicos no solubles y a qué intervalo de pH se obtendrán hidróxidos metálicos solubles (escenarios con un pH muy ácido).

**Tabla 2.1 REACCIONES DE PRECIPITACIÓN ALCALINA**

Hidróxido de calcio		Hidróxido de sodio	
$M^{2+} + Ca(OH)_2$	$M(OH)_{2(s)} + Ca^{2+}$	$M^{2+} + 2NaOH$	$M(OH)_{2(s)} + 2Na^+$

*Nota: M simboliza el metal a precipitar*

La constante del producto de la solubilidad mejor conocida como  $K_{ps}$  depende de cada compuesto y las condiciones de operación a las que se encuentran. La  $K_{ps}$  se puede definir como: “es igual al producto de las concentraciones de los iones que participan en el equilibrio, cada una elevada a la potencia de su coeficiente en la ecuación de equilibrio”. (Brown, LeMay, Bursten, & Murphy, 2009) Generalmente se toman a 25°C y el compuesto disuelto en agua pura. La manera de calcular  $K_{ps}$  es la siguiente:



Donde [C] y [A] son las concentraciones en moles por litro.

La formación de un precipitado se puede inferir al hacer la comparación entre la concentración de iones presentes en la solución y el  $K_{ps}$  de la solución.

$$[C]^a [A]^b < K_{ps} \quad \text{no hay precipitado.}$$

$$[C]^a [A]^b > K_{ps} \quad \text{hay formación de precipitado.}$$

A continuación, se muestra en la tabla 2.2 una comparación entre los valores  $K_{ps}$  encontrados en la literatura para los compuestos a utilizar en este proyecto de investigación.

**Tabla 2.2 CONSTANTES DEL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD  $K_{ps}$  A 25 °C**

Compuesto	Formula	$K_{ps}(25^\circ C)$	pKs
Hidróxido de Plomo	$Pb(OH)_2$	$3.98 \times 10^{-15}$	14.4
Hidróxido de Zinc	$Zn(OH)_2$	$3 \times 10^{-16}$	15.52

Fuente: Brown, T., LeMay, H., Bursten, B. (2009)

Los agentes precipitantes alcalinos más utilizados en la industria son:

- ) Hidróxido de sodio (NaOH)
- ) Hidróxido de calcio  $\text{Ca(OH)}_2$
- ) Hidróxido de magnesio  $\text{Mg(OH)}_2$

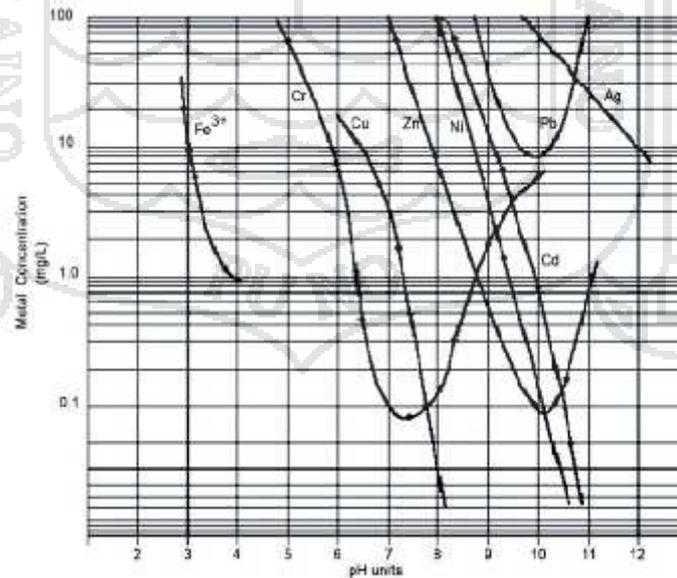
Al poner en contacto estos agentes precipitantes con la solución que contiene el metal disuelto, se llevan a cabo las reacciones que se muestran en la tabla 2.1. En la tabla 2.3 se dan algunas de las características de los agentes precipitantes.

**Tabla 2.3** COMPARACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LOS AGENTES PRECIPITANTES

PROPIEDAD	Na(OH)	Ca(OH) <sub>2</sub>
Peso molecular (g/mol)	40	74.1
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	2.13	2.21
Solubilidad en agua a 20°C (g/mL H <sub>2</sub> O)	1.11	1.85*10 <sup>-3</sup>
pH máximo reactivo	14	12.5

Fuente: Hoffland Environmental (2015)

En la figura 2.1 se muestra una curva de solubilidad de los metales pesados comunes y su solubilidad vs el pH de la solución. Las líneas que se muestran son las curvas teóricas de solubilidad de los diferentes metales y una forma característica de estas líneas es la forma en “U” que tienen, denotando un mínimo de solubilidad en un valor específico de pH.



**Fig. 2.1** SOLUBILIDADES DE HIDRÓXIDOS METÁLICOS EN FUNCIÓN DEL pH

Fuente: Hoffland Environmental (2015)

Si se le pone atención al plomo, se puede observar que a pH de valor 10 tiene una solubilidad de 8 mg/L. El zinc tiene una curva donde su solubilidad mínima ocurre a pH de 10.5 unidades, mayor a la del plomo y tiene una solubilidad de 0.098 mg/L.

El proceso de separación de metales de aguas residuales, se basa en los diferentes grados de solubilidad de los mismos en función del pH de la solución, dado que la mayoría de metales pesados son solubles en medios ácidos, precipitan en medios alcalinos, lo que permite obtener efluentes finales con una concentración reducida de contaminantes; la literatura relacionada con el tema constata que el método es considerado efectivo para la precipitación de metales como cobre, cadmio, plata, zinc, cromo, hierro, níquel y aluminio.

Entre las ventajas del proceso está la simplicidad de este, requerimiento de equipos económicos y seguridad de las operaciones, sin embargo entre sus desventajas se encuentra la gran cantidad de químicos necesarios para reducir metales a niveles de descarga aceptables y la excesiva producción de lodos, que requiere tratamiento adicional. También en algunos casos baja precipitación química, debido a que el propósito es adaptar el pH para la transformación del metal disuelto a material insoluble, pero la existencia de un pH diferente para la precipitación de un elemento metálico dado, limita el uso cuando un número variado de metales coexisten en la misma solución o residuo. (Kurniawan, Chan, Wai, & Babel, 2006)

Los procesos de coagulación-floculación también son empleados para remoción de metales y otras partículas de aguas residuales. Un acercamiento general para esta técnica incluye ajuste de pH e involucra la adición de sales férricas o de aluminio como coagulantes para superar las fuerzas de repulsión entre partículas. (Santos & De Oliveira, 2003)

### ***2.1.3 Proceso de Coagulación-Floculación***

La Coagulación-Floculación es el proceso por el cual las partículas se aglutinan en pequeñas masas con peso específico superior al del agua llamadas flocs y por lo tanto pueden ser separadas del agua mediante procesos físicos de sedimentación. (Arboleda, 2000)

### **2.1.4 Coagulación**

La coagulación consiste en la desestabilización de las partículas suspendidas mediante la adición de un producto químico, lo que provoca la neutralización de la carga de los coloides presentes en el agua y por lo tanto, la disminución de las fuerzas que mantienen separadas las partículas. (McCabe, Smith, & Harriot, 2005) Este fenómeno ocurre debido a una serie de reacciones físicas y químicas entre los coagulantes, la superficie de la partícula, la alcalinidad del agua y el agua misma. Este proceso sólo dura una fracción de segundo. (Arboleda, 2000)

No hay reglas generales en cuanto a qué coagulante es más eficaz en cada caso, normalmente, para un agua residual concreta se hace el ensayo correspondiente (prueba de jarras). (Kurniawan, Chan, Wai, & Babel, 2006)

#### ***Factores que influyen en la coagulación***

Es necesario tener en cuenta los siguientes factores con la finalidad de optimizar el proceso de coagulación:

- pH.
- Turbiedad.
- Sales disueltas.
- Temperatura del agua.
- Tipo de coagulante utilizado.
- Condiciones de Mezcla.
- Sistemas de aplicación de los coagulantes.
- Tipos de mezcla y el color.

La interrelación entre cada uno de ellos permiten predecir cuáles son las cantidades de los coagulantes a adicionar al agua. (Andía, 2000)

### **2.1.5 Floculación**

La floculación es el mecanismo mediante el cual las partículas ya desestabilizadas chocan unas con otras formando coágulos mayores denominados flocs; en este proceso los flocs aumentan su peso específico hasta superar el del líquido que los contiene, lo cual permite la sedimentación del aglomerado (Arboleda, 2000)

### ***Parámetros de la Floculación***

Los parámetros que se caracterizan en la floculación son los siguientes:

- Floculación ortocinética (Se da por el grado de agitación proporcionada: Mecánica o Hidráulica).
- Gradiente de velocidad (energía necesaria para producir la mezcla).
- Número de colisiones (choque entre microflóculos).
- Tiempo de retención (tiempo que permanece el agua en la unidad de floculación).
- Densidad y tamaño de floc.
- Volumen de lodos (los flóculos formados no deben sedimentar en las unidades de floculación). (Andía, 2000)

### ***2.1.6 Sedimentación***

La sedimentación consiste en la separación, por la acción de la gravedad, de las partículas suspendidas cuyo peso específico es mayor que el del agua. Es una de las operaciones más utilizadas en el tratamiento de aguas residuales. (Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2004)

### ***2.1.7 Ensayos de “Pruebas de Jarra”***

Las pruebas más representativas para determinar el comportamiento de los coagulantes y floculantes a escala pequeña es el ensayo de “**Prueba de Jarra**”.

Es un método de simulación de los procesos de Coagulación y floculación, realizado a nivel de laboratorio que permite obtener agua de buena calidad, fácilmente separable por decantación; los flóculos formados con diferentes dosis del coagulante dan como resultado valores de turbiedad deferentes.

El objetivo es determinar las variables físicas y químicas de los procesos de coagulación; floculación y sedimentación; tales como:

- Selección del coagulante.
- Selección del pH óptimo.
- Gradientes y tiempos de mezcla rápida y floculación.
- Correlación de las velocidades de sedimentación y
- La eficiencia de remoción. (Andía, 2000)

### ***2.1.8 Características de las aguas de río***

La calidad del agua depende del carácter de cuenca que drena, su grado de contaminación, la estación climática del año, y las condiciones climáticas diarias. Normalmente requiere el tratamiento más extenso y la mayor flexibilidad operacional que ninguna otra fuente. (Russell, 2012)

### ***2.1.9 Contaminación del agua y aguas residuales***

El agua es un compuesto esencial para la vida, ya que hace parte de un número considerable de procesos y reacciones químicas, físicas y biológicas, que condicionan la existencia. Décadas atrás se hallaba en cantidades abundantes en la naturaleza, pero hoy día, uno de los problemas de mayor importancia, es la insuficiencia y el mal uso de este líquido, ya que el crecimiento poblacional y el creciente desarrollo impulsado con el fin de mejorar el nivel de vida, han causado una mayor demanda de agua a fin de satisfacer una población que evoluciona, con lo cual los recursos naturales han pasado a ser totalmente insuficientes, tanto para abastecer poblaciones, como para recibir los residuos que éstas generan. (Jimenez, 2005)

Una inquietud que embarga actualmente al mundo, es el creciente desarrollo tecnológico, y el subsecuente deterioro ambiental que éste ocasiona. El agua, no solo es imprescindible en las diferentes formas de vida; el 59 % del consumo total del líquido en los países desarrollados se destina a uso industrial, el 30% a consumo agrícola y un 11% a gasto doméstico, según se constata en el primer informe de Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos del mundo en marzo de 2003. Así a partir de su origen, las aguas después de haber sido usadas (aguas residuales) pueden definirse como una combinación de los desechos líquidos procedentes de viviendas, instituciones y establecimientos comerciales e industriales, junto con las aguas subterráneas, superficiales y de lluvias que puedan agregarse a los anteriores. (Romero & Jairo, 2005)

### ***2.1.10 Tratamiento fisicoquímico de aguas residuales***

El tratamiento de aguas residuales es necesario para la prevención de la contaminación ambiental y del agua al igual que para la protección de la salud pública. Muchas opciones de tratamiento pueden ayudar a reducir los efectos nocivos de los residuos contaminantes como procesos químicos, físicos y/o biológicos o una combinación de estos; no obstante la eficiencia del tratamiento debe ser balanceado con su costo y la aplicación práctica de los métodos que han sido escogidos para la implementación. Se debe tener en cuenta que el grado de tratamiento requerido para un agua residual y la selección de la alternativa más apropiada para el manejo de los residuos líquidos de una industria, está determinada tanto por las normas ambientales así como por la disponibilidad de tecnología adecuada y el tipo y la naturaleza de los contaminantes. El manejo efectivo de dichos aguas, debe dar como resultado un efluente ya sea reciclado, reusable, o que pueda ser descargado de manera segura en el medio ambiente. (Weber, 2000)

### ***2.1.11 Metales presentes en el agua***

Los metales presentes en el agua son diversos y generalmente contaminan los cuerpos de agua por la actividad humana, causando graves estragos al medio ambiente y a la población en general, disminuyendo la ya reducida cantidad de agua para consumo humano ya existente.

Las aguas procedentes de las industrias como la minería, la de recubrimientos metálicos, las fundidoras y otras más, contaminan el agua con diversos metales. Por ejemplo las sales de metales como el zinc, el mercurio, la plata y el cadmio son muy tóxicas para la flora y fauna terrestres y acuáticas.

Las sales solubles en agua de los metales pesados son muy tóxicas y acumulables por los organismos que las absorben, los cuales a su vez son fuente de contaminación de las cadenas alimenticias al ser ingeridos por uno de sus eslabones dentro de los cuales podría estar el hombre (procesos de bioacumulación y biomagnificación). (Kurniawan, Chan, Wai, & Babel, 2006)

### 2.1.12 Lodo activo

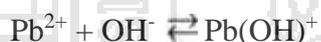
Es el lodo resultante después del tratamiento, éste lodo generalmente, está en forma de flóculos que contienen biomasa viva y muerta además de partes minerales y orgánicas absorbidas y almacenadas. (Bessbousse, Rhlalou, Verchère, & Lebrun, 2008)

### 2.1.13 Plomo (II)

El plomo (II) es un estado de oxidación en que se encuentra el plomo en numerosos compuestos. En medio acuoso, a pH menores a 7,8, puede encontrarse como  $Pb^{2+}$ ; un catión incoloro debido a la estabilidad de su configuración electrónica ( $[Xe] 6s^2$ ) que impide transiciones electrónicas en longitudes de onda del espectro visible.

#### 2.1.13.1 Comportamiento ácido-base

El catión  $Pb^{2+}$  se encuentra estable en soluciones ácidas o neutras, a medida que aumenta el pH se hidroliza parcialmente formando la especie monohidroxoplomo(II),  $PbOH^+$ . A pH superiores a 7,8 precipita el hidróxido de plomo(II),  $Pb(OH)_2$ , de color blanco.



El hidróxido de plomo(II) es anfótero y se disuelve a pH superiores a 12,4 originando el anión plumbito,  $HPbO_2^-$ , también formulado como  $Pb(OH)_3^-$  ó  $PbO_2^{2-}$ .



#### 2.1.13.2 Reacciones de precipitación

En medios alcalinos se produce la precipitación del hidróxido de plomo(II) de color blanco, el cual se disuelve en exceso de base. (Burriel, Lucena, Arribas, & Hernández, 2006)



$$pK_{SPb(OH)_2} = 14,4$$

### 2.1.13.3 Plomo (Pb) y agua

#### ¿Cómo reacciona el plomo con el agua?

En condiciones normales el plomo no reacciona con el agua. Sin embargo, cuando el plomo se pone en contacto con aire húmedo, la reactividad con el agua aumenta. En la superficie del metal se forma una pequeña capa de óxido de plomo (PbO); en presencia de oxígeno y agua, el plomo metálico se convierte en hidróxido de plomo (Pb(OH)<sub>2</sub>):



### 2.1.13.4 Solubilidad del plomo y de sus compuestos

El plomo elemental no se disuelve en agua en condiciones normales (20°C y presión de 1 bar). Sin embargo, la reacción tiene lugar cuando está disuelto en agua en las formas de PbCO<sub>3</sub>. Un ejemplo bien conocido de compuesto de plomo soluble en agua es el azúcar de plomo (acetato de plomo), cuyo nombre deriva de su naturaleza dulce. El plomo se une frecuentemente al azufre en forma de sulfuro (S<sup>2-</sup>), o al fósforo en forma de fosfato (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>). En estas formas el plomo es extremadamente insoluble, y se presenta formando compuestos inmóviles en el medio ambiente. Los compuestos de plomo son generalmente solubles en agua blanda y levemente ácida. (Kowanga, Gatebe, Thiong'o, & Kareru, 2012)

#### ¿Por qué el plomo está presente en el agua?

El plomo se utilizó como material de fontanería en épocas anteriores, y todavía está presente en construcciones antiguas. El plomo de las tuberías puede disolverse parcialmente en el agua que pasa a su través. El plomo se une al carbonato, por lo tanto inferiores cantidades de plomo se disuelven en agua dura. En el interior de las tuberías, se forma una capa de carbonato de plomo apenas soluble. Esta capa funciona como un recubrimiento de protección para el plomo subyacente de las tuberías. El plomo blanco, un carbonato de plomo (2PbCO<sub>3</sub>·Pb(OH)<sub>2</sub>), es un pigmento. Ya no se aplica debido a su extrema toxicidad. El plomo orgánico se aplica en la producción de petróleo, por ejemplo, compuestos inorgánicos para la producción de baterías y de pintura.

La mayor parte del plomo procesado industrialmente se aplica para fabricar pantallas de TV y de ordenador.

Los compuestos teraetilplomo se aplican como aditivo en fuel. Estos compuestos orgánicos de plomo se convierten rápidamente en plomo inorgánico y acaban en el agua, en ocasiones incluso en aguas de consumo humano. Afortunadamente este modo de emisión de plomo se está reduciendo cada vez más.

En la arquitectura el plomo se aplica en tejados y en cristales de ventanas. Generalmente el plomo disuelto o en suspensión en el agua residual proviene de calles, tuberías y suelos. (Russell, 2012)

### **¿Cuáles son los efectos medioambientales del plomo en el agua?**

El plomo y los compuestos de plomo son generalmente contaminantes tóxicos. Las sales de plomo II y los compuestos orgánicos del plomo son dañinos desde un punto de vista toxicológico. Las sales de plomo tienen en el agua un peligro de clase 2, y por lo tanto son dañinas. Lo mismo se aplica a otros compuestos como el acetato de plomo, óxido de plomo, nitrato de plomo y carbonato de plomo.

El plomo limita la síntesis clorofílica de las plantas. No obstante las plantas pueden absorber del suelo altos niveles de plomo, hasta 500 ppm. Concentraciones más altas perjudican el crecimiento de las plantas mediante la absorción por parte de las plantas, el plomo se introduce en la cadena alimenticia. Consecuentemente, la aplicación de pesticidas de plomo está prohibida en la mayor parte de los países. El plomo se acumula en los organismos, en los sedimentos y en el fango. El plomo en el agua residual proviene principalmente de los tejados y de las calles.

El plomo existe en forma de 4 isótopos estables, y no en menos de 26 isótopos inestables. (Pérez, Cánepa, & Richter, 1984)

#### **2.1.13.5 Efectos del Plomo sobre la salud**

El plomo es uno de los cuatro metales que tienen un mayor efecto dañino sobre la salud humana. Este puede entrar en el cuerpo humano a través de la comida (65%), agua (20%) y aire (15%).

Las comidas como fruta, vegetales, carnes, granos, mariscos, refrescos y vino pueden contener cantidades significantes de Plomo. El humo de los cigarrillos también contiene pequeñas cantidades de plomo.

El Plomo puede entrar en el agua potable a través de la corrosión de las tuberías. Esto es más común que ocurra cuando el agua es ligeramente ácida. Este es el porqué de los sistemas de tratamiento de aguas públicas son ahora requeridos llevar a cabo un ajuste de pH en agua que sirve para el uso del agua potable. Que nosotros sepamos, el Plomo no cumple ninguna función esencial en el cuerpo humano, este puede principalmente hacer daño después de ser tomado en la comida, aire o agua.

El Plomo puede causar varios efectos no deseados, como son:

- )] Perturbación de la biosíntesis de hemoglobina y anemia
- )] Incremento de la presión sanguínea
- )] Daño a los riñones
- )] Abortos y abortos sutiles
- )] Perturbación del sistema nervioso
- )] Daño al cerebro
- )] Disminución de la fertilidad del hombre a través del daño en el esperma
- )] Disminución de las habilidades de aprendizaje de los niños
- )] Perturbación en el comportamiento de los niños, como es agresión, comportamiento impulsivo e hipersensibilidad.

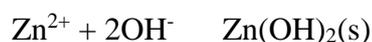
El Plomo puede entrar en el feto a través de la placenta de la madre. Debido a esto puede causar serios daños al sistema nervioso y al cerebro de los niños por nacer. (Ramalho, 2003)

## 2.1.14 Zinc (II)

### 2.1.14.1 Zinc (Zn) y agua

#### ¿Cómo reacciona el zinc con el agua?

El zinc elemental no reacciona con las moléculas de agua. El catión de zinc forma una capa protectora e insoluble de hidróxido de zinc ( $Zn(OH)_2$ ), según la reacción:



El zinc reacciona con iones  $H^+$  de acuerdo con el siguiente mecanismo de reacción:



Esta reacción libera hidrógeno, el cual reacciona fuertemente con el oxígeno.

Las sales de zinc causan turbidez cuando están presentes en grandes cantidades en el agua. Adicionalmente, el zinc añade al agua un sabor desagradable. Esto sucede a partir de concentraciones de  $2 \text{ mg Zn}^{2+} / \text{L}$ .

#### 2.1.14.2 Solubilidad del zinc y de sus derivados

La solubilidad del zinc depende de la temperatura y del pH del agua en cuestión. Cuando el pH es casi neutro, el zinc es insoluble en el agua. La solubilidad del zinc en el agua aumenta con la acidez. Por encima del pH 11, la solubilidad también aumenta. El zinc se disuelve en agua como  $ZnOH^+(aq)$  o  $Zn^{2+}(aq)$ . El  $ZnCO_3$  aniónico tiene una solubilidad de  $0.21 \text{ g/L}$ .

Como ejemplos de solubilidad de los derivados de zinc se proponen: cloruro de zinc ( $ZnCl_2$ )  $4320 \text{ g/L}$ , y óxido de zinc ( $ZnO$ ) y vitriolo blanco u óxido de zinc heptahidratado ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ),  $580 \text{ g/L}$ .

#### ¿Por qué el zinc está presente en el agua?

Los minerales del zinc más significativos son la esfalerita ( $ZnS$ ) y smithsonita ( $ZnCO_3$ ). Estos compuestos van a parar al agua cuando se encuentran cercanos minerales de este tipo.

Alrededor de  $3/4$  partes del suministro total de zinc se usa en forma metálica. El resto se aplica en la industria en forma de derivados del zinc.

Las aguas residuales industriales que contienen zinc, suelen proceder de procesos de la industria galvánica, producción de pilas, etc. Los compuestos del zinc se aplican con muchos propósitos distintos. El cloruro de zinc se aplica para la producción de pergamino, el óxido de zinc es un constituyente de pinturas y catalizadores mientras que el vitriolo blanco se utiliza como fertilizante, y la bacitracina zinc se usa como estimulante de crecimiento en ganadería.

La mayor parte del zinc presente en las aguas residuales no procede de fuentes puntuales, sino que procede principalmente de aguas superficiales ricas en zinc.

Los neumáticos de coches que contienen zinc y los aceites de motores que provienen de tanques de zinc liberan compuestos de este elemento a las carreteras. Los compuestos del zinc están presentes en fungicidas e insecticidas, y por lo tanto tarde o temprano van a parar al agua. (Russell, 2012)

### **¿Cuáles son los efectos medioambientales de la presencia de zinc en el agua?**

Al zinc no se le atribuye nivel de clasificación de riesgo para el agua, puesto que no supone un gran peligro. No obstante esto sólo se refiere al zinc elemental, ya que algunos derivados del zinc, como arsenato de zinc y cianuro de zinc, pueden ser extremadamente peligrosos.

El zinc es un mineral alimenticio para seres humanos y animales. La ingestión de cantidades excesivas de zinc pueden perjudicar la salud de ambos, por encima de cierto nivel resulta ser tóxico. La toxicidad suele ser baja para animales y personas, pero no debe descartarse la fitotoxicidad.

El lodo que proviene de las plantas de tratamiento de aguas residuales se aplica en agricultura, horticultura y silvicultura, y por lo tanto las concentraciones de zinc no deben sobrepasar los límites de 3 g/kg.

Las pruebas eco toxicológicas establecen como niveles de zinc disuelto, concentraciones de 50 µg/L PNEC, es decir concentraciones totales de 150-200 µg/L de zinc en agua. Este valor PNEC representa la concentración máxima con la cual no se producen efectos en el medioambiente (Preddicted No Effect Concentration).

Un total de cinco isótopos del zinc están presentes en la Naturaleza de forma estable, entre ellos se encuentran  $^{64}\text{Zn}$ ,  $^{66}\text{Zn}$  en  $^{68}\text{Zn}$ . Además se conocen otros quince isótopos del zinc inestables. El  $^{65}\text{Zn}$  se presenta los refrigerantes de reactores nucleares, y también se aplica en medicina. (Pérez, Cánepa, & Richter, 1984)

#### **2.1.14.3 Efectos del Zinc sobre la salud**

El zinc es una sustancia muy común que ocurre naturalmente. Muchos alimentos contienen ciertas concentraciones de zinc. El agua potable también contiene cierta

cantidad de zinc. La cual puede ser mayor cuando es almacenada en tanques de metal. Las fuentes industriales o los emplazamientos para residuos tóxicos pueden ser la causa del zinc en el agua potable llegando a niveles que causan problemas.

El zinc es un elemento traza que es esencial para la salud humana. Cuando la gente absorbe demasiado zinc estos pueden experimentar una pérdida del apetito, disminución de la sensibilidad, el sabor y el olor. Pequeñas llagas, y erupciones cutáneas. La acumulación del zinc puede incluso producir defectos de nacimiento.

Incluso los humanos pueden manejar proporcionalmente largas cantidades de zinc, demasiada cantidad de zinc puede también causar problemas de salud eminentes, como es úlcera de estómago, irritación de la piel, vómitos, náuseas y anemia. Niveles alto de zinc pueden dañar el páncreas y disturbar el metabolismo de las proteínas, y causar arterioesclerosis. Exposiciones al clorato de zinc intensivas pueden causar desordenes respiratorios.

El zinc puede dañar a los niños que no han nacido y a los recién nacidos. Cuando sus madres han absorbido grandes concentraciones de zinc los niños pueden ser expuestos a éste a través de la sangre o la leche de sus madres. (Ramalho, 2003)

### ***2.1.15 Curva de valoración***

Nos permite conocer el grado de conversión de una reacción cerca al punto de equivalencia así como el pH en el punto de equivalencia, los ácidos y bases varían en su extensión de ionización con que un protón puede ser cedido por un ácido y aceptado por una base, lo que determina el pH en el punto de equivalencia. El pH en el punto de equivalencia es 7,00 sólo en una valoración de ácido fuerte con base fuerte, si uno o ambos de los reactivos son débiles, el pH del punto de equivalencia no es 7,00. En una valoración de ácido débil con base fuerte, el pH del punto de equivalencia siempre es mayor que 7,00. (Harris, 2007)

### ***2.1.16 Marco legal***

Desde la década de los 80 los países industrializados dieran una alta prioridad a la contaminación de cuerpos de agua causada por la disposición inadecuada de residuos

peligrosos y actualmente dichos países, tienden a promover la minimización y reciclaje de los residuos peligrosos como una opción desde el punto de vista ambiental, que tiene como base fundamental, una legislación que define los residuos peligrosos, los clasifica y provee criterios para la identificación de los mismos, ya que si una sociedad funciona utilizando los productos generados por la industria y la tecnología, debe ser educada para controlarlos en defensa del medio ambiente.

Las normas en nuestro país fueron elaboradas a través del Ministerio del Ambiente para la implementación de los Estandares Nacionales de Calidad Ambiental para Agua (ECA) que es conforme con lo dispuesto en la Ley N° 28611 – Ley General del Ambiente, Ley N° 29338 – Ley de Recursos Hídricos, el Decreto Legislativo N° 1013 y el Decreto Supremo N° 002-2008-MINAM.

El artículo 79° de la Ley N° 29338 – Ley de Recursos Hídricos, establece que la Autoridad Nacional del Agua autoriza el vertimiento del agua residual tratada a un cuerpo natural de agua continental o marina, previa opinión técnica favorable de las autoridades ambiental y de salud sobre el cumplimiento de los Estándares de Calidad Ambiental y Límites Máximos Permisibles. Para la implementación del Decreto Supremo N° 002-2008-MINAM se tiene en consideración las siguientes prescripciones:

- Categoría 1. Poblacional y Recreacional
- Categoría 2. Actividades Marino Costeras.
- Categoría 3. Riego de Vegetales y Bebida de Animales.
- Categoría 4. Conservación del Ambiente Acuático.

(Ver Anexo A).

### ***2.1.17 Diseño experimental estadístico***

Existen muchos diseños experimentales para estudiar la gran diversidad de problemas o situaciones que ocurren en la práctica.

#### **2.1.17.1 Diseño factorial $2^k$**

Los *factoriales  $2^k$  completos* son útiles principalmente cuando el número de factores a estudiar está entre dos y cinco ( $2 < k < 5$ ), rango en el cual su tamaño se encuentra

entre cuatro y 32 tratamientos; esta cantidad es manejable en muchas situaciones experimentales. Si el número de factores es mayor que cinco se recomienda utilizar un factorial fraccionado  $2^{k-p}$

### 2.1.17.2 Metodología de superficie de respuesta

Algunas veces hay experimentos con los que no se obtienen las respuestas buscadas o el nivel de mejoras logrado no es suficiente, por lo que es necesario experimentar de manera secuencial hasta encontrar el nivel de mejoras deseado.

La MSR es la estrategia experimental y de análisis que permite resolver el problema de encontrar las condiciones de operación óptimas de un proceso, es decir, aquellas que dan por resultado “valores óptimos” de una o varias características de calidad del producto.

Para ayudar a visualizar la forma de una superficie de respuesta, con frecuencia se grafican los contornos de la superficie de respuesta, como se muestra en la figura 2.2. En la gráfica de contorno se trazan las líneas de respuesta constante en el plano  $x_1, x_2$ . Cada contorno corresponde a una altura particular de la superficie de respuesta.

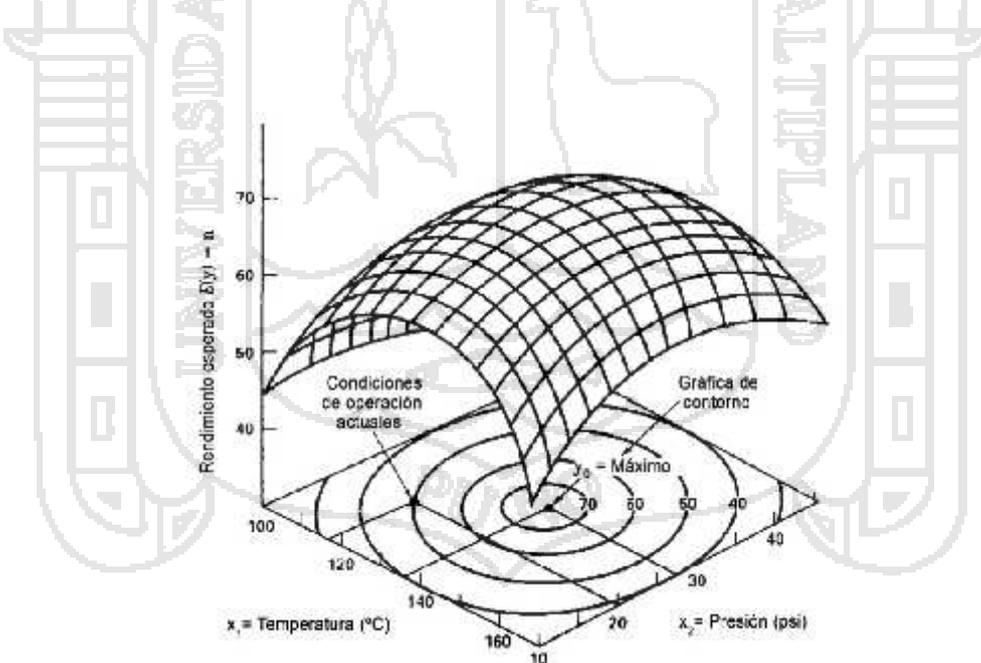


Fig. 2.2 GRÁFICA DE CONTORNO DE UNA SUPERFICIE DE RESPUESTA

Los modelos que se utilizan en MSR son básicamente polinomios. De esta manera, si se tienen  $k$  factores, el *modelo de primer orden* está dado por:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k + \epsilon$$

y el *modelo de segundo orden* es:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \dots + \epsilon$$

Donde los  $\beta_j$  son los parámetros del modelo que se conocen como *coeficientes de regresión* y  $\epsilon$  es el error aleatorio.

La superficie de respuesta permite que el investigador inspeccione, de manera visual, la respuesta para cierta zona de los niveles de los factores de interés y evaluar su sensibilidad a los factores de tratamiento. (Gutiérrez & Salazar, 2008)

### 2.1.17.3 Análisis de una superficie de respuesta de segundo orden

Un modelo de segundo orden es adecuado para ajustar y encontrar el conjunto óptimo de condiciones de operación para las  $x$ , así como para caracterizar la naturaleza de la superficie de respuesta.

#### *Localización del punto estacionario*

Suponga que quieren encontrarse los niveles de  $x_1, x_2, \dots, x_k$  que optimizan la respuesta predicha. Este punto en caso de existir, será el conjunto de las  $x_1, x_2, \dots, x_k$  para las que las derivadas parciales  $dy/dx_1 = dy/dx_2 = \dots = dy/dx_k = 0$ . A este punto, por ejemplo  $x_{1,s}, x_{2,s}, \dots, x_{k,s}$ , se le llama punto estacionario. El punto estacionario podría representar:

- Un punto de respuesta máxima.
- Un punto de respuesta mínima, o
- Un punto silla.

#### 2.1.17.4 Optimización simultánea

Combinación de los factores de control donde todas las respuestas de interés toman valores aceptables y tengan un nivel satisfactorio. Es una solución de compromiso.

Se presentan dos métodos de optimización simultánea, uno gráfico y el otro analítico, basado en una función de deseabilidad. Ambos métodos proveen soluciones consistentes tanto con los datos observados en el experimento como con la información que se les provee. Asimismo, son intuitivos y flexibles en el sentido de que permiten balancear de diversas formas la importancia relativa de las respuestas. Para aplicar estos métodos es importante contar con el software apropiado. En la figura 2.3 se muestra dónde está tal óptimo simultáneo. (Montgomery, 2004)

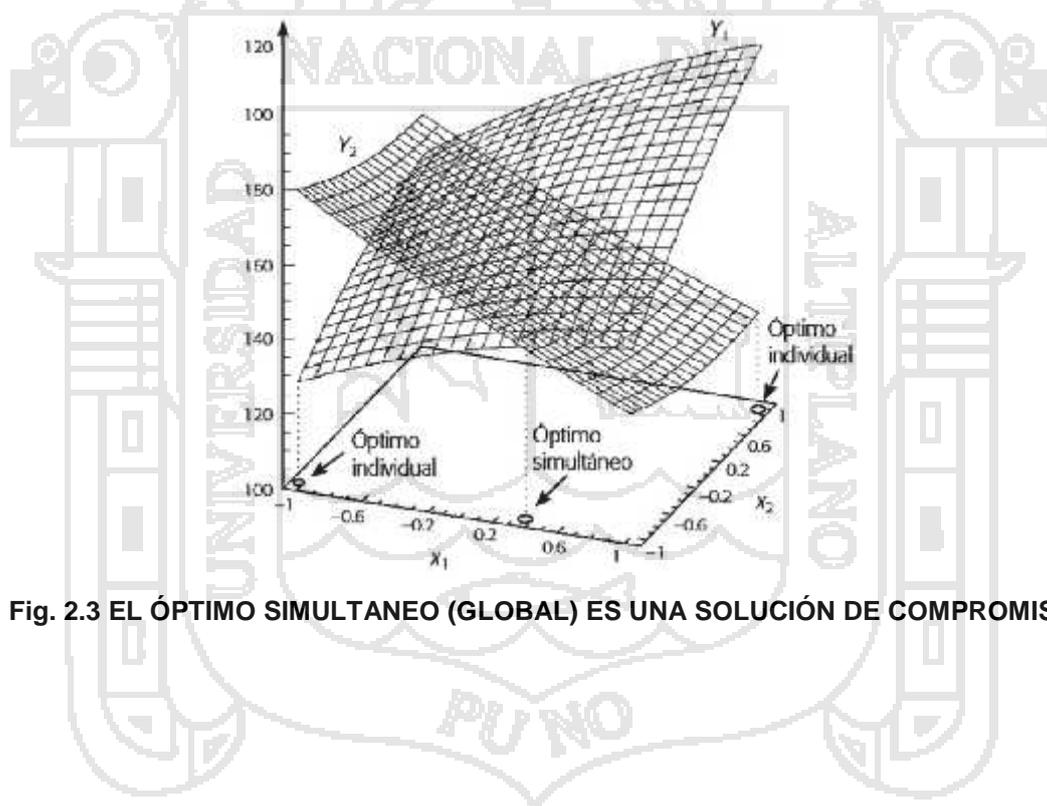


Fig. 2.3 EL ÓPTIMO SIMULTANEO (GLOBAL) ES UNA SOLUCIÓN DE COMPROMISO

## 2.2 HIPOTESIS

### 2.2.1 *Hipótesis General*

Por el método de precipitación alcalina utilizando  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{NaOH}$  es posible remover metales pesados de plomo (Pb) y zinc (Zn) presentes en las aguas del río T'oro Q'ocha de la ciudad de Juliaca.

### 2.2.2 *Hipótesis Específica*

- ) Se evalúa la concentración del plomo (Pb) y zinc (Zn) presentes en las aguas del río T'oro Q'ocha de la ciudad de Juliaca.
- ) Se evalúa los parámetros físico químicos del proceso de neutralización para metales presentes de plomo y zinc en aguas residuales del río T'oro Q'ocha utilizando el método de precipitación alcalina, usando los agentes precipitantes  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{NaOH}$ .
- ) Los parámetros óptimos de pH, velocidad de mezclado, tiempo de agitación y modelo matemático del proceso permiten analizar la tecnología propuesta para la recuperación de plomo (Pb) y zinc (Zn).

## 2.3 IDENTIFICACIÓN DE VARIABLES

- Las principales variables del proceso, se estudian con el criterio principal de obtener un mayor rendimiento de remoción de plomo y zinc.

### 2.3.1 *Variable independiente (causa)*

Son aquellas que se fijan a voluntad, en el presente trabajo de investigación se han identificados las siguientes variables.

Contaminación de aguas residuales por metales pesados, cuyos indicadores son:

- pH.
- Velocidad de mezcla y
- Tiempo de agitación.

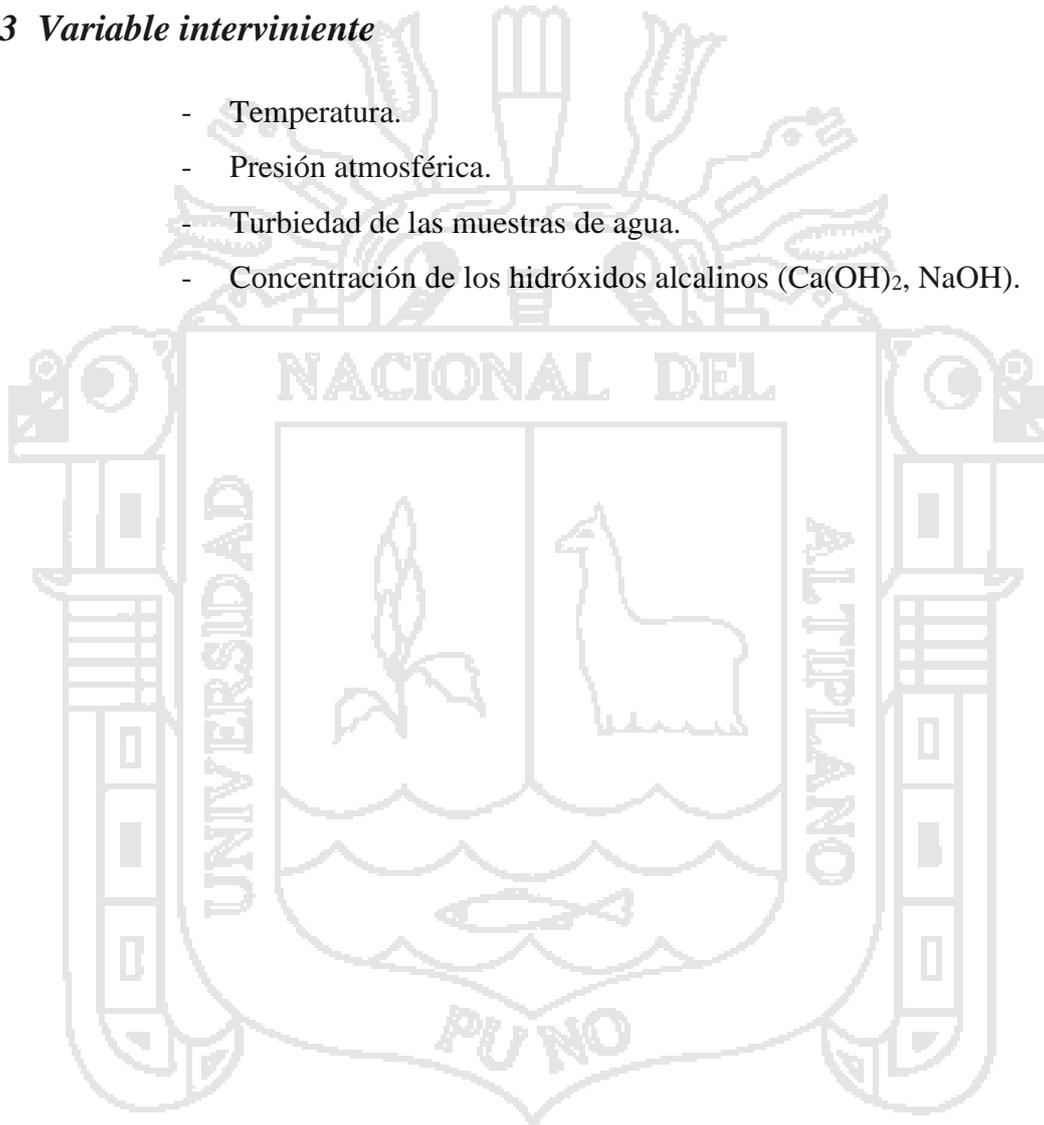
### 2.3.2 Variable dependiente (efecto)

Estas variables son aquellas que cambian conforme a los valores de las independientes.

- Cantidad de Pb y Zn removida por precipitación alcalina.

### 2.3.3 Variable interviniente

- Temperatura.
- Presión atmosférica.
- Turbiedad de las muestras de agua.
- Concentración de los hidróxidos alcalinos ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$ ).



## CAPITULO III

### 3.1 MÉTODOLOGIA DE LA INVESTIGACION

#### 3.1.1 Generalidades

La meta del presente trabajo experimental es el tratamiento de aguas residuales del río T'oro Q'ocha por el método de precipitación alcalina, utilizando hidróxido de calcio e hidróxido de sodio y determinar la tecnología óptima y su respectivo modelo matemático.

#### 3.1.2 Materiales y Equipos

- J Aparato de agitación.
- J Equipos de filtración.
- J pH-metro.
- J Balanza analítica.
- J Vasos de precipitado.
- J Matracas Erlenmeyer.
- J Pipeta.
- J Fiola graduada.
- J Varilla de vidrio.
- J Cronómetro.
- J Turbidímetro.
- J Agitador magnético.

#### 3.1.3 Reactivos

- J Hidróxido de sodio NaOH.
- J Hidróxido de calcio  $\text{Ca(OH)}_2$
- J Agua destilada.

### 3.1.4 Diseño de estudio de la investigación

#### 3.1.4.1 Caracterización del Área de Investigación

El Río T'oro Q'ocha se encuentra ubicado en la región Puno, Provincia de San Román, Distrito de Juliaca, se localiza a 15° 29' 27" de latitud sur, 70° 07' 37" de longitud oeste, a 3824 msnm y es afluente del Río Coata que desemboca en el Lago Titicaca.

El desarrollo de la investigación se realizó en los laboratorios de la facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Altiplano con la muestra de las aguas residuales del río T'oro Q'ocha y la temperatura ambiental aproximada entre 13 a 15 °C respectivamente.

#### 3.1.4.2 Muestra de estudio

La muestra en estudio se tomó del Río T'oro Q'ocha, en un periodo de lluvia de caudal constante y por las características del río, se hizo un muestreo puntual y simple tomando un volumen de 12 litros para su análisis y tratamiento. Se tomó la muestra con el dispositivo Van Dorn, llenando a cinco recipientes limpios de plástico de 2.5 litros. De los cuales 2 litros fueron enviadas a la ciudad de Arequipa a Laboratorios Analíticos del Sur E.I.R.Ltda para su análisis químico correspondiente, quedando el resto para las pruebas experimentales a nivel de laboratorio.

#### 3.1.4.3 Caracterización inicial de las aguas del río T'oro Q'ocha

Esta parte de la metodología se basó en caracterizar la muestra de las aguas residuales del río T'oro Q'ocha de la ciudad de Juliaca, departamento de Puno, en el Laboratorio Analíticos del Sur E.I.R.Ltda de la ciudad de Arequipa, donde se obtuvo los resultados que se muestran en la tabla 3.1

**Tabla 3.1** CONCENTRACIÓN INICIAL DE METALES Pb, Zn EN AGUAS DEL RIO T'ORO Q'OCHA

Elemento	Concentración (mg/L)	ECA para agua Categoría 3 (mg/L)
Pb	0.2889	0.05
Zn	2.38	2.00

Fuente: Elaboración propia.

De acuerdo al análisis químico efectuado en las aguas residuales vertidas se observa que la cantidad de plomo y zinc superan los límites máximos permisibles de los Estándares de Calidad Ambiental para la Clase 3, donde según la Autoridad Nacional de Aguas, al Rio T'oro Q'ocha lo clasifica en esta categoría.

#### **3.1.4.4 Determinación de metales**

Para determinar los contenidos de elementos metálicos en cualquier tipo de muestra nos encontramos en la bibliografía con muchos métodos de análisis que abarcan desde los clásicos (como volumetrías o gravimetrías) hasta los instrumentales más complejos. Si se restringe el tipo de muestra a las medioambientales, el resultado es similar. En este trabajo se hará uso de la técnica instrumental de espectrometría de emisión por plasma inducido para el análisis de Plomo y Zinc en agua cruda.

##### ***Principios de la técnica***

El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización que junto a un espectrofotómetro de emisión óptico (OES) constituye el equipo de ICP-OES.

En esta técnica, la introducción continua de la muestra líquida y un sistema de nebulización forma un aerosol que es transportado por el Argón a la antorcha del plasma, acoplado inductivamente por radio frecuencia. En el plasma, debido las altas temperaturas generadas, los analitos son atomizados e ionizados generándose los espectros de Emisión atómicos de líneas características. Los espectros son dispersados por la red de difracción y el detector sensible a la luz se encarga de medir las intensidades de las líneas. La información es procesada por el sistema informático. (Skoog, Holler, & Crouch, 2008)

#### **3.1.4.5 Metodología analítica**

##### **a) Reactivos**

Se deben utilizar reactivos de grado analítico o superior y que cumplan con normas internacionales de calidad (ACS, ISO).

Todos los reactivos se deben almacenar en recipientes adecuados, provistos de etiquetas indicando el nombre del reactivo, fecha de preparación e iniciales del analista.

Agua ultra pura grado reactivo tipo I, menor a 18 M $\Omega$ .cm de resistividad.

Argón de alta pureza gas o líquido, al 99,99%

Ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) concentrado Ultrex, ultrapuro.

Ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) al 5%. Se diluyen cuidadosamente 5,0 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado con agua ultra pura hasta alcanzar un volumen de 100 mL.

Solución de sintonización: solución de 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  Li, Y, Ce, Tl, Co en HNO<sub>3</sub> al 2%.

Esta solución se usa para verificar la sintonización del espectrómetro y la calibración antes de realizar el análisis.

Solución stock multielemental: solución de 1000 mg L<sup>-1</sup> de Fe, K, Ca, Na, Mg y 100 mg L<sup>-1</sup> Ag, Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V, Zn en HNO<sub>3</sub> al 5%.

Solución estándar multielemental. En un frasco volumétrico de 10 mL diluir 1 mL de la solución stock multielemental con agua ultra pura, y adicionar 200  $\mu\text{L}$  de ácido nítrico concentrado.

Muestra de control. En un frasco volumétrico de 500 mL diluir, 5,0 mL de la muestra de control con agua ultra pura, y adicionar 1 mL de ácido nítrico concentrado.

Blancos: se requieren tres tipos de blancos para este método. Un blanco para la curva de calibración, un blanco de reactivos para el control de la contaminación en el pretratamiento de la muestra, y un blanco de lavado entre muestras para reducir las interferencias por efecto memoria del instrumento. (Ver Anexo D procedimiento de análisis del equipo).

#### **b) Calibración del método**

Los estándares de calibración se preparan diariamente a partir de la solución estándar multielemental. Las soluciones estándares de calibración se preparan en tubos de centrífuga de polipropileno y se llevan hasta un volumen de 50 mL con ácido nítrico al 2% en agua ultra pura.

La calibración es independiente del método. Múltiples métodos pueden compartir la misma calibración. El enlace entre la calibración y el método se establece cuando se guarda el método.

Los niveles de calibración y rangos apropiados para las muestra son los que se indican en la Tabla 3.2.

**Tabla 3.2** NIVELES DE CALIBRACIÓN Y RANGOS APROPIADOS PARA LA CALIBRACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA DETERMINACIÓN POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA INDUCTIVAMENTE ACOPLADO

Nivel de Calibración	1	2	3	4	5	6
Concentración de elementos trazas ( $\mu\text{g/L}$ )	0	2	10	50	100	500
Concentración de elementos mayoritarios ( $\mu\text{g/L}$ )	0	20	100	500	1000	5000
Vol. solución estándar multielemental ( $\mu\text{g/L}$ )	0	10	50	250	500	2500
Vol. ácido nítrico concentrado (mL)	1	1	1	1	1	1
Vol. solución estándar interno ( $\mu\text{L}$ )	250	250	250	250	250	250
Vol. final (mL)	50	50	50	50	50	50

Fuente: Laboratorios Analíticos del Sur.

### c) Muestreo y preservación

Debido a la elevada sensibilidad del método analítico, se debe evitar la contaminación externa. Los frascos de muestras, conservadores y material de plástico deben estar libres de metales.

Para la determinación de trazas de arsénico en agua, las muestras se preservan con ácido nítrico hasta  $\text{pH} < 2$ . Se añade 1 mL de ácido nítrico concentrado Ultrex o similar por litro de muestra. Se almacena por un tiempo máximo de seis meses.

Para la determinación de arsénico disuelto, la muestra se debe filtrar a través de un filtro de membrana de  $0,45 \mu\text{m}$  de porosidad tan pronto como sea posible después de su recolección. Se acidifica el filtrado con ácido nítrico hasta  $\text{pH} < 2$ .

El área de recepción de muestras es responsable de verificar la adecuada preservación de las muestras.

### 3.1.4.6 Preparación de soluciones químicas para prueba de jarras

#### a) Preparación de Hidróxido de Calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ al 1% (m/v)

Para un volumen de 500ml de solución  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  al 1%, pesar 5 g de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  de pureza del 96,0%, y disolver con agua destilada a un volumen de 500ml en una fiola graduada.

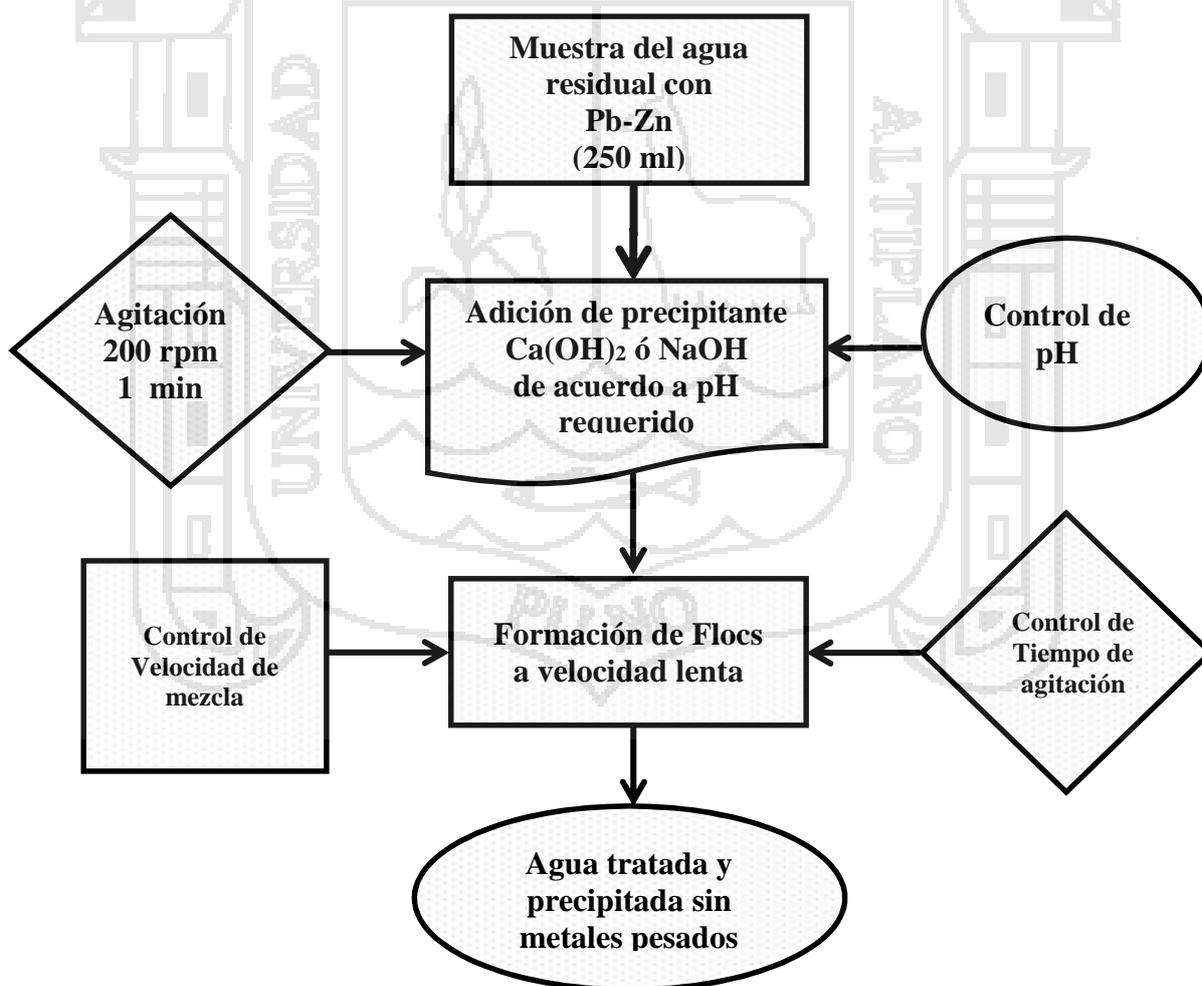
#### b) Preparación de Hidróxido de Sodio $\text{NaOH}$ al 1% (m/v)

Pesar 5 g de  $\text{NaOH}$  de pureza del 99,0%, y disolver con agua destilada a un volumen de 500ml en una fiola graduada. (Gillespie, 1990)

### 3.1.4.7 Prueba de jarras

Se utilizó el tratamiento equipo de prueba de jarras, en el que se prueban diferentes condiciones de operación para la precipitación química del plomo y zinc, los factores considerados para este proceso son: pH, tiempo de agitación y velocidad de mezcla.

### .1.4.8 DIAGRAMA DE FLUJO DE LA PRUEBA DE JARRAS



Para esta prueba se seleccionaron las siguientes sustancias:

- a) Agua residual del río T'oro Q'ocha
- b) Precipitante NaOH al 1% en solución.
- c) Precipitante Ca(OH)<sub>2</sub> al 1% en solución.

El procedimiento que se siguió fue el siguiente:

1. Se prepararon 16 muestras para NaOH y 16 muestras para Ca(OH)<sub>2</sub> de 250ml cada uno en un vaso de precipitados con agitación.
2. En cada uno de los vasos de precipitados del equipo de prueba de jarras, se colocó volúmenes distintos de solución alcalina al 1% hasta alcanzar el pH deseado, hasta aquí a una velocidad de 200 rpm por un tiempo de 1 minuto.
3. Para cada ensayo realizado se controla el tiempo de agitación y la velocidad de mezclado lento donde se da la formación de flocs.
4. Después, durante 2 horas se dejó sedimentar para luego tomar una alícuota de 200 ml de solución y reservar ésta, para su análisis químico posterior.
5. Se hicieron las pruebas necesarias con el precipitante hidróxido de calcio e hidróxido de sodio.

#### **3.1.4.9 Curva de neutralización**

La curva de neutralización se realiza con el fin de conocer el punto de equivalencia entre las aguas del río T'oro Q'ocha que contiene metales pesados (Pb y Zn) y la solución alcalina que se añadirá. Éste proceso nos facilita determinar el rango de pH aproximado del punto de equivalencia.

Consta de los siguientes pasos:

1. Montar el soporte universal con la bureta a la altura que se pueda utilizar
2. Llenar la bureta con el valorante (Hidróxido alcalino).
3. Poner en un vaso de precipitados 250 ml de agua cruda del río.
4. Poner el agitador magnético.

6. Colocar el medidor de pH dentro del vaso de precipitados.
7. Ir adicionando mililitro por mililitro de solución valorante.
8. Anotar los valores de pH cada vez que se adiciona el valorante.
9. Trazar la curva de neutralización.

#### 3.1.4.10 Rendimiento de remoción de metales

La variable respuesta del diseño factorial se cuantifica en el porcentaje de rendimiento del plomo y zinc recuperado, el cual se determinó de la siguiente manera:

$$\% R = \frac{(W_1 - W_2)}{W_1} \times 100 \quad (3.1)$$

Dónde:

%R = Rendimiento de recuperación de Pb y Zn

W<sub>1</sub> = Concentración inicial de Pb y Zn

W<sub>2</sub> = Concentración final de Pb y Zn. (Perry & Green, 1992)

#### 3.1.5 Diseño experimental de la investigación

La investigación se realizó observando la interacción de las tres variables de estudio simultáneamente para lo cual se utilizó el diseño factorial 2<sup>3</sup>, con una sola réplica, para un total de 16 experimentos. Al fijar los niveles superior e inferior de los factores en el tratamiento de las aguas residuales del río T'oro Q'ocha con Hidróxido de Calcio e Hidróxido de sodio para una muestra de 250 mL se tiene las siguientes consideraciones:

1. Para la adición de volumen de hidróxido de calcio e hidróxido de sodio al 1%, se considera como referencia el *pH de sus curvas de neutralización*, que están entre 9,06–10,48 y 8,26–9,58 respectivamente. La solubilidad y pH de soluciones en la Fig 2.1 si se le pone atención al plomo, se puede observar que a pH de valor 10 tiene una solubilidad de 8 mg/L. El zinc tiene una curva donde su solubilidad mínima de 0,098 mg/L ocurre a pH de 10,5 unidades, mayor a la del Plomo.

2. Para la velocidad de mezcla se considera el volumen de la muestra a tratar de 250mL, para lo cual se utiliza un equipo de agitación con características: 200 rpm graduada, frecuencia 50 Hz, voltaje 220 V. Se considera como nivel inferior de 20 rpm y el nivel máximo de 40 rpm para todas las pruebas.
3. Para el tiempo de agitación se considera que el proceso de coagulación requiere un mínimo de tiempo de 10 minutos para el nivel mínimo y 30 minutos para el nivel máximo en todas las pruebas. (Andía, 2000)

Para el análisis de los datos de las variables de la presente investigación se utiliza el programa estadístico *DESIG EXPERT 7.0*. La Tabla 3.3 muestra los valores seleccionados para los niveles de los factores en estudio.

**Tabla 3.3 NIVELES INFERIOR Y SUPERIOR DE LOS FACTORES DE ESTUDIO**

FACTOR	NIVEL INFERIOR	NIVEL SUPERIOR
pH (Ca(OH) <sub>2</sub> )	9,06	10,48
pH (NaOH)	8,26	9,58
Velocidad de mezcla (rpm)	20	40
Tiempo de Agitación (min)	10	30

Fuente: Elaboración propia.

Al ingresar los datos al programa *DESIGN EXPERT 7.0* con un orden aleatorio de diseño central rotatorio de tres factores codificados en bajo, centro y alto representados por -1, 0 y 1 se tiene el resultado en la Tabla 3.4 y 3.5 respectivamente.

**Tabla 3.4 CUADRO DE ORDEN ALEATORIO DE PRUEBAS PARA Ca(OH)<sub>2</sub>**

Exp	Factores codificados			Factores decodificados		
	pH	Va	Ta	pH	Va (rpm)	Ta (min)
1	1	1	-1	10.48	50.00	10.00
2	1.68	0	0	10.96	40.00	20.00
3	0	0	0	9.77	40.00	20.00
4	0	1.68	0	9.77	50.00	20.00
5	-1.68	0	0	8.58	40.00	20.00
6	1	1	1	10.48	50.00	30.00
7	-1	-1	1	9.06	20.00	30.00
8	-1	-1	-1	9.06	20.00	10.00
9	0	0	-1.68	9.77	40.00	5.00
10	-1	1	1	9.06	50.00	30.00
11	-1	1	-1	9.06	50.00	10.00
12	0	0	0	9.77	40.00	20.00
13	1	-1	1	10.48	20.00	30.00
14	0	0	1.68	9.77	40.00	35.00
15	0	-1.68	0	9.77	20.00	20.00
16	1	-1	-1	10.48	20.00	10.00

**Tabla 3.5 CUADRO DE ORDEN ALEATORIO DE PRUEBAS PARA NaOH**

Exp	Factores codificados			Factores decodificados		
	pH	Va	Ta	pH	Vm (rpm)	Ta (min)
1	0	0	0	8.92	40.00	20.00
2	-1	-1	-1	8.26	20.00	10.00
3	1	1	1	9.58	50.00	30.00
4	0	0	1.68	8.92	40.00	36.82
5	1	-1	-1	9.58	20.00	10.00
6	-1	1	1	8.26	50.00	30.00
7	1.68	0	0	10.03	40.00	20.00
8	1	1	-1	9.58	50.00	10.00
9	0	0	-1.68	8.92	40.00	3.18
10	0	-1.68	0	8.92	20.00	20.00
11	0	1.68	0	8.92	50.00	20.00
12	-1	-1	1	8.26	20.00	30.00
13	-1.68	0	0	7.81	40.00	20.00
14	1	-1	1	9.58	20.00	30.00
15	0	0	0	8.92	40.00	20.00
16	-1	1	-1	8.26	50.00	10.00

Fuente: Elaboración propia con programa Design Expert.

### 3.1.6 Esquema de la Investigación

El esquema de la investigación se muestra en la Figura 3.1 (Ver Anexo E)

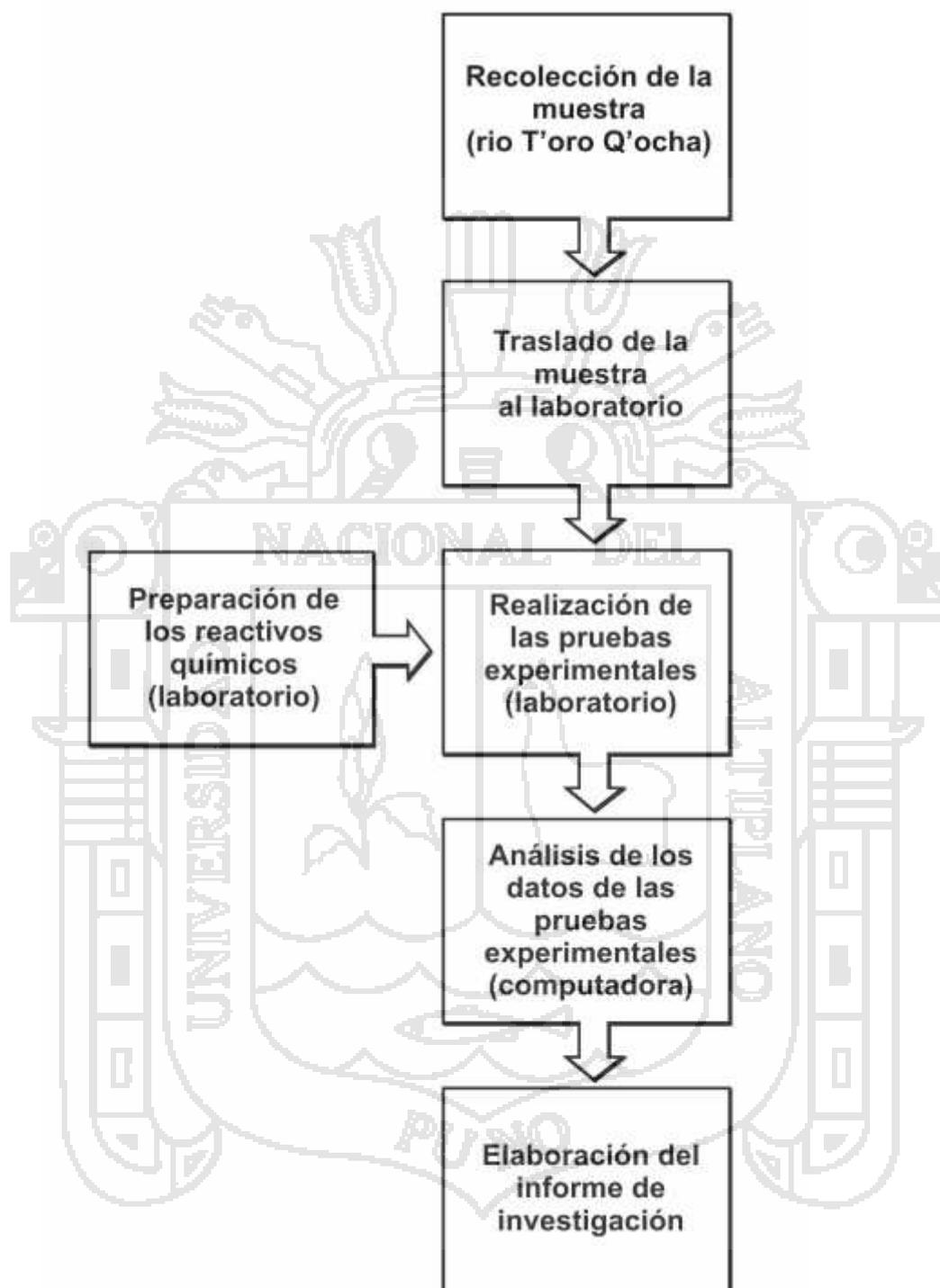


Fig. 3.1 ESQUEMA DE LA INVESTIGACIÓN

## CAPITULO IV

### 4.1 RESULTADOS Y DISCUSION

#### 4.1.1 Consideraciones preliminares para cada prueba experimental

Las pruebas se realizaron en vasos de ensayo de 400 ml de capacidad, con un volumen de muestra de 250 ml. El volumen de 400 ml es para evitar que se rebalse la muestra tratada.

La turbiedad inicial de la muestra de agua de río está a 36 NTU (Unidades Nefelométricas de Turbidez) y para el presente estudio el pH de la muestra inicial fue 7,8.

#### 4.1.2 Descripción de la prueba experimental

Los resultados de las pruebas experimentales se muestran en la Tabla 4.1 y 4.2

**Tabla 4.1 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS EXPERIMENTALES PARA  $\text{Ca(OH)}_2$**

Exp	Factores decodificados			Respuestas del proceso de sedimentación (mg/L)		Rendimiento de remoción (%)	
	pH	Va (rpm)	Ta (min)	Pb <sup>+2</sup>	Zn <sup>+2</sup>	Pb <sup>+2</sup>	Zn <sup>+2</sup>
1	10.48	50.00	10.00	0.0057	0.0177	98.03	99.26
2	10.96	40.00	20.00	0.0042	0.0181	98.55	99.24
3	9.77	40.00	20.00	0.0026	0.0119	99.10	99.50
4	9.77	50.00	20.00	0.0035	0.0136	98.79	99.43
5	8.58	40.00	20.00	0.0039	0.0175	98.65	99.26
6	10.48	50.00	30.00	0.0044	0.0176	98.48	99.26
7	9.06	20.00	30.00	0.0053	0.0173	98.17	99.27
8	9.06	20.00	10.00	0.0049	0.0168	98.30	99.29
9	9.77	40.00	5.00	0.0041	0.0167	98.58	99.30
10	9.06	50.00	30.00	0.0056	0.0199	98.06	99.16
11	9.06	50.00	10.00	0.0058	0.0171	97.99	99.28
12	9.77	40.00	20.00	0.0027	0.0121	99.07	99.49
13	10.48	20.00	30.00	0.0046	0.0179	98.41	99.25
14	9.77	40.00	35.00	0.0053	0.0166	98.17	99.30
15	9.77	20.00	20.00	0.0028	0.0146	99.03	99.39
16	10.48	20.00	10.00	0.0052	0.0171	98.20	99.28

Fuente: Elaboración propia con programa Design Expert.

Los análisis se realizaron en función de los factores indicados en la Tabla 3,3; esto debido a que se tomaron rangos de acuerdo a estudios ya realizados y consultados

previamente. Las respuestas del proceso obtenidas para plomo y zinc son los resultados de los análisis químicos que se realizaron en Laboratorios Analíticos del Sur E.I.R.Ltda de la ciudad de Arequipa, por el método instrumental de espectrometría de emisión por plasma inducido ICP-OES. (Ver Anexo C)

**Tabla 4.2 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS EXPERIMENTALES PARA NaOH**

Exp	Factores decodificados			Respuestas del proceso de sedimentación (mg/L)		Rendimiento de remoción (%)	
	pH	Va (rpm)	Ta (min)	Pb <sup>+2</sup>	Zn <sup>+2</sup>	Pb <sup>+2</sup>	Zn <sup>+2</sup>
1	8.92	40.00	20.00	0.0042	0.0224	98.55	99.06
2	8.26	20.00	10.00	0.0068	0.0273	97.65	98.85
3	9.58	50.00	30.00	0.0063	0.0281	97.82	98.82
4	8.92	40.00	36.82	0.0072	0.0271	97.51	98.86
5	9.58	20.00	10.00	0.0071	0.0276	97.54	98.84
6	8.26	50.00	30.00	0.0075	0.0304	97.40	98.72
7	10.03	40.00	20.00	0.0061	0.0286	97.89	98.80
8	9.58	50.00	10.00	0.0077	0.0282	97.33	98.82
9	8.92	40.00	3.18	0.0061	0.0275	97.89	98.84
10	8.92	20.00	20.00	0.0048	0.0254	98.34	98.93
11	8.92	50.00	20.00	0.0055	0.0244	98.10	98.97
12	8.26	20.00	30.00	0.0073	0.0281	97.47	98.82
13	7.81	40.00	20.00	0.0059	0.0283	97.96	98.81
14	9.58	20.00	30.00	0.0066	0.0287	97.72	98.79
15	8.92	40.00	20.00	0.0044	0.0227	98.48	99.05
16	8.26	50.00	10.00	0.0078	0.0279	97.30	98.83

Fuente: Elaboración propia con programa Design Expert.

### 4.1.3 Análisis de la Varianza

Con la idea de aclarar mejor cuáles fuentes de variación son significativas y obtener un modelo final en el que sólo se incluyan términos significativos, es usual construir el mejor ANOVA, en el que en una primera ronda se eliminan del análisis y se mandan al error a los efectos que claramente no son significativos. Al hacer lo anterior en el caso del ANOVA, es claro que los efectos *AB*, *AC* y *BC* son no significativos (ver Anexo B), por lo que se eliminan y se mandan al error para obtener el análisis de varianza de la tabla 4.3.

Dos de los estadísticos más útiles para medir la calidad global del modelo de regresión múltiple es el *coeficiente de determinación* ( $R^2$ ) y el *coeficiente de determinación ajustado* ( $R^2_{aj}$ ), de esta forma, para interpretar estos coeficientes se cumple que  $0,0 < R^2_{aj} < R^2 < 100,0$  En general, para fines de predicción se recomienda un coeficiente de determinación ajustado de al menos 70%.

De acuerdo con la columna para el valor- $p$ , cuyas entradas son menores que 0,05, se acepta que *sí* hay efecto de  $A^2$ ,  $B^2$  y  $C^2$ , es decir, los tres efectos están activos o son significativos así como de sus efectos principales  $B-Vm$  salvo en  $A-pH$  y  $C-Ta$  que son mayores a 0,05. A continuación se detallan en las tablas 4.3; 4.4; 4.5 y 4.6 los mejores Anovas como resultado final para Pb y Zn con  $Ca(OH)_2$  ó NaOH.

**Tabla 4.3 ANÁLISIS DE LA VARIANZA PARA Pb CON  $Ca(OH)_2$**

Fuente	Suma de Cuadrado	gl	Cuadrado Medio	Valor F	Valor-p Prob > F
A-pH	1.05E-07	1	1.05E-07	0.35	0.5661
B-Vm	3.45E-06	1	3.45E-06	11.71	0.0076
C-Ta	8.00E-10	1	8.00E-10	2.71E-03	0.9596
$A^2$	4.27E-06	1	4.27E-06	14.48	0.0042
$B^2$	4.23E-06	1	4.23E-06	14.33	0.0043
$C^2$	8.89E-06	1	8.89E-06	30.13	0.0004
Residual	2.66E-06	9	2.95E-07		
Error puro	5.00E-09	1	5.00E-09		
Cor Total	1.75E-05	15			
R-Cuadrado	0.8484	Adj R-Cuadrado	0.7474		

Los efectos principales en valor- $p$ :  $B-Vm$  (0,0076) si es significativo pero  $A-pH$  (0,5661) y  $C-Ta$  (0,9596) no son significativos directamente pero si están activos por sus efectos  $A^2$  (0,0042) y  $C^2$  (0,0004) que si son significativos. El estadístico R-Cuadrado indica que el modelo, así ajustado, explica 84,84% de la variabilidad en Pb. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 74,74% y con esto queda claro que las predicciones con el modelo son aceptadas ya que está próximo al 70% como mínimo, ver tabla 4.3

**Tabla 4.4 ANÁLISIS DE LA VARIANZA PARA Zn CON Ca(OH)<sub>2</sub>**

Fuente	Suma de Cuadrado	gl	Cuadrado Medio	Valor F	Valor-p Prob > F
A-pH	3.20078E-09	1	3.20078E-09	0.00	0.9457
B-Vm	9.57206E-06	1	9.57206E-06	14.67	0.004
C-Ta	1.1858E-06	1	1.1858E-06	1.82E+00	0.2106
A <sup>2</sup>	4.3494E-05	1	4.3494E-05	66.65	< 0.0001
B <sup>2</sup>	1.07335E-05	1	1.07335E-05	16.45	0.0029
C <sup>2</sup>	2.90163E-05	1	2.90163E-05	44.46	< 0.0001
Residual	5.8732E-06	9	6.52578E-07		
Error puro	2.00E-08	1	2.00E-08		
Cor Total	7.36294E-05	15			
R-Cuadrado	0.9202	Adj R-Cuadrado	0.8671		

Los efectos principales en valor-p: *B-Vm* (0,0040) si es significativo pero *A-pH* (0,9457) y *C-Ta* (0,2106) no son significativos directamente pero si están activos por sus efectos *A<sup>2</sup>* (0,0001) y *C<sup>2</sup>* (0,0001) que si son significativos. El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 92,02% de la variabilidad en Zn. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 86,71% y con esto queda claro que las predicciones con el modelo son aceptadas ya que está por encima al 70% como mínimo, ver tabla 4.4

**Tabla 4.5 ANÁLISIS DE LA VARIANZA PARA Pb CON NaOH**

Fuente	Suma de Cuadrado	gl	Cuadrado Medio	Valor F	Valor-p Prob > F
A-pH	1.3616E-07	1	1.3616E-07	0.47	0.5114
B-Vm	5.76757E-06	1	5.76757E-06	1.98E+01	0.0016
C-Ta	1.64691E-09	1	1.64691E-09	5.65E-03	0.9417
A <sup>2</sup>	5.36343E-06	1	5.36343E-06	18.42	0.002
B <sup>2</sup>	6.71793E-06	1	6.71793E-06	23.07	0.001
C <sup>2</sup>	9.50246E-06	1	9.50246E-06	32.63	0.0003
Residual	2.62118E-06	9	2.91242E-07		
Error puro	5.00E-09	1	5.00E-09		
Cor Total	1.92E-05	15			
R-Cuadrado	0.8632	Adj R-Cuadrado	0.7720		

Los efectos principales en valor-p: *B-Vm* (0,0016) si es significativo pero *A-pH* (0,5114) y *C-Ta* (0,9417) no son significativos directamente pero si están activos por sus efectos  $A^2$  (0,002) y  $C^2$  (0,0003) que si son significativos. El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 86,32% de la variabilidad en Pb. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 77,20% y con esto queda claro que las predicciones con el modelo son aceptadas ya que está próximo al 70% como mínimo, ver tabla 4.5

**Tabla 4.6 ANÁLISIS DE LA VARIANZA PARA Zn CON NaOH**

Fuente	Suma de Cuadrado	gl	Cuadrado Medio	Valor F	Valor-p Prob > F
A-pH	2.59632E-08	1	2.59632E-08	0.04	0.845
B-Vm	1.43697E-05	1	1.43697E-05	2.24E+01	0.0011
C-Ta	9.63412E-07	1	9.63412E-07	1.50E+00	0.2514
$A^2$	4.51974E-05	1	4.51974E-05	70.48	< 0.0001
$B^2$	1.54713E-05	1	1.54713E-05	24.13	0.0008
$C^2$	2.87986E-05	1	2.87986E-05	44.91	< 0.0001
Residual	5.77114E-06	9	6.41238E-07		
Error puro	4.50E-08	1	4.50E-08		
Cor Total	7.30194E-05	15			
R-Cuadrado	0.9210	Adj R-Cuadrado	0.8683		

Los efectos principales en valor-p: *B-Vm* (0,0011) si es significativo pero *A-pH* (0,8450) y *C-Ta* (0,2514) no son significativos directamente pero si están activos por sus efectos  $A^2$  (0,0001) y  $C^2$  (0,0001) que si son significativos. El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 92,10% de la variabilidad en Pb. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 86,83% y con esto queda claro que las predicciones con el modelo son aceptadas ya que está por encima al 70% como mínimo, ver tabla 4.6

#### 4.1.4 Análisis de Efectos principales

Ahora interesa encontrar la combinación de niveles que da por resultado el mayor rendimiento de remoción de Pb y Zn. Se procede a interpretar los tres efectos que resultaron significativos en el mejor análisis de varianza de la tabla 4.3, 4.4, 4.5 y 4.6 que son: *A*, *B* y *C*. Los tres efectos principales se muestran en la figura 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4 respectivamente, la forma parabólica de las curvas se debe a los efectos cuadráticos puros  $A^2$ ,  $B^2$  y  $C^2$  que son parte de los efectos principales.

Recordando que la variable de respuesta es Pb y Zn, de las gráficas del efecto *pH*, *Vm* y *Ta* se concluye que a mayor el parámetro fijado menor es la remoción del metal y menor el parámetro fijado también menor es la remoción del metal; por lo tanto, los valores de los parámetros deben fijarse en los puntos medios para su máximo rendimiento de remoción de Pb y Zn.

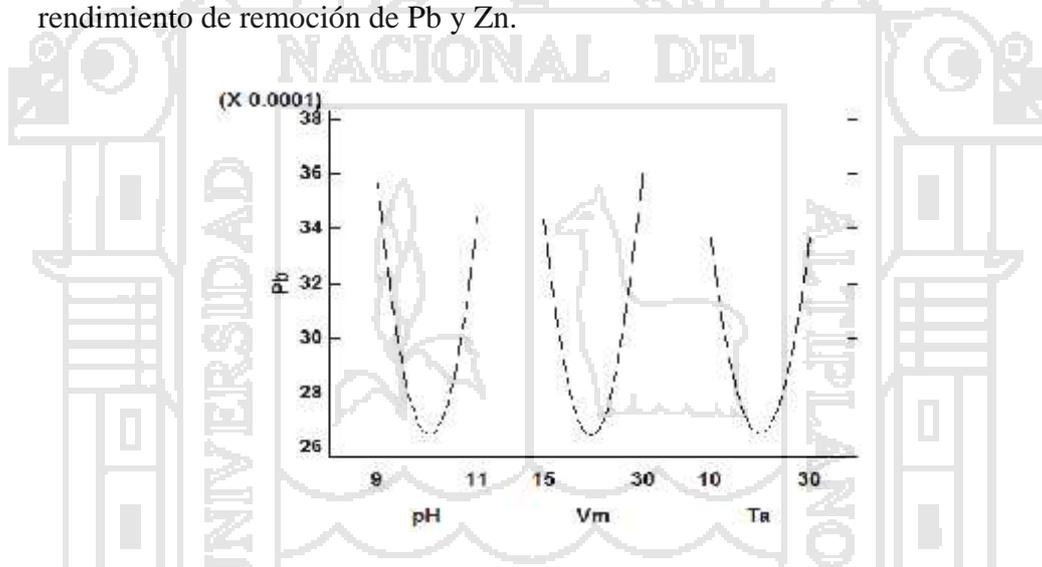


Fig. 4.1 GRÁFICO DE EFECTOS PRINCIPALES PARA Pb CON  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

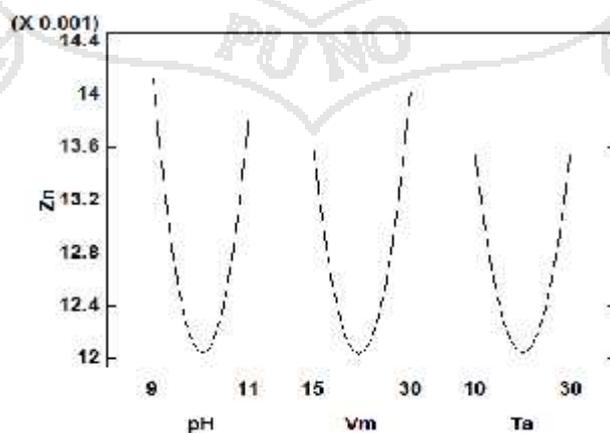


Fig. 4.2 GRÁFICO DE EFECTOS PRINCIPALES PARA Zn CON  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

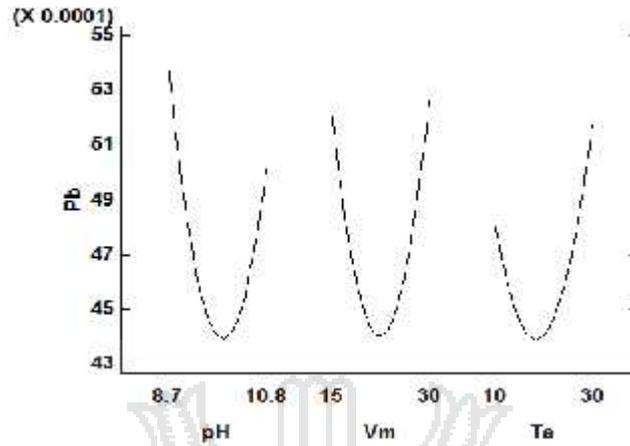


Fig. 4.3 GRÁFICO DE EFECTOS PRINCIPALES PARA Pb CON NaOH

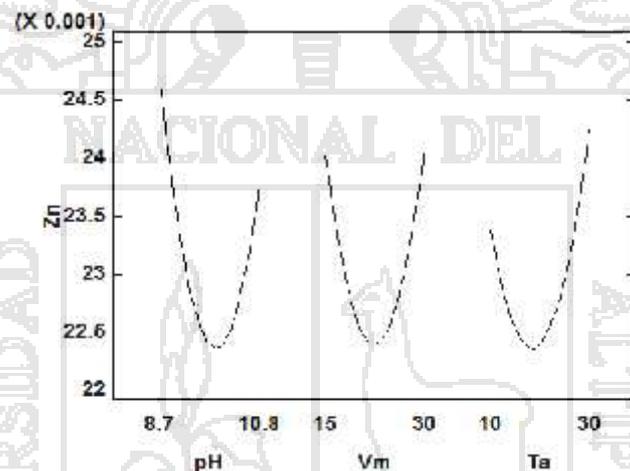


Fig. 4.4 GRÁFICO DE EFECTOS PRINCIPALES PARA Zn CON NaOH

Dónde: pH = Escalar (1 - 14)  
 Vm = Velocidad de mezcla o agitación.  
 Ta = Tiempo de agitación

#### 4.1.5 Análisis de regresión

Para la predicción en cada punto del diseño se utiliza el modelo de regresión que corresponde al mejor ANOVA (tabla 4.3), el cual, en unidades decodificadas, está dado en la tabla 4.7 y 4.8 respectivamente.

**Tabla 4.7 COEFICIENTES DE REGRESIÓN PARA Pb y Zn CON Ca(OH)<sub>2</sub>**

Pb =	Zn =
0.129580	0.39827
-0.023820 * pH	-0.07559 * pH
-3.65850E-04 * Vm	-5.91540E-04 * Vm
-4.26770E-04 * Ta	-7.41652E-04 * Ta
1.21272E-03 * pH <sup>2</sup>	3.86963E-03 * pH <sup>2</sup>
5.43595E-06 * Vm <sup>2</sup>	8.66009E-06 * Vm <sup>2</sup>
1.06893E-05 * Ta <sup>2</sup>	1.93113E-05 * Ta <sup>2</sup>

Los modelos de segundo orden estimados para el Ca(OH)<sub>2</sub> están dados por:

$$Pb = 0,12958 - 0,02382 * pH - 3,9585 * 10^{-4} * Vm - 4,2677 * 10^{-4} * Ta + 1,21272 * 10^{-3} * pH^2 + 5,43595 * 10^{-6} * Vm^2 + 1,06893 * 10^{-5} * Ta^2 \quad (4.1)$$

$$Zn = 0,39827 - 0,07559 * pH - 5,9154 * 10^{-4} * Vm - 7,41652 * 10^{-4} * Ta + 3,8696 * 10^{-3} * pH^2 + 8,66009 * 10^{-6} * Vm^2 + 1,93113 * 10^{-5} * Ta^2 \quad (4.2)$$

**Tabla 4.8 COEFICIENTES DE REGRESIÓN PARA Pb y Zn CON NaOH**

Pb =	Zn =
0.14364	0.40929
-0.028580977 * pH	-0.08260 * pH
-4.67547E-04 * Vm	-7.19122E-04 * Vm
-3.68493E-04 * Ta	-6.16853E-04 * Ta
1.59359E-03 * pH <sup>2</sup>	4.62608E-03 * pH <sup>2</sup>
6.88876E-06 * Vm <sup>2</sup>	1.04541E-05 * Vm <sup>2</sup>
9.23979E-06 * Ta <sup>2</sup>	1.60853E-05 * Ta <sup>2</sup>

Los modelos de segundo orden estimados para el NaOH están dados por:

$$Pb = 0,14364 - 0,02858 * pH - 4,67547 * 10^{-4} * Vm - 3,68493 * 10^{-4} * Ta + 1,59359 * 10^{-3} * pH^2 + 6,88876 * 10^{-6} * Vm^2 + 9,23979 * 10^{-6} * Ta^2 \quad (4.3)$$

$$Zn = 0,40929 - 0,0826 * pH - 7,19122 * 10^{-4} * Vm - 6,16853 * 10^{-4} * Ta + 4,62608 * 10^{-3} * pH^2 + 1,04541 * 10^{-5} * Vm^2 + 1,60853 * 10^{-5} * Ta^2 \quad (4.4)$$

#### 4.1.5.1 Localización del punto estacionario para $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Es posible obtener una solución matemática general para la localización de punto estacionario a partir del modelo de segundo orden de la ecuación (4.1). La derivada parcial de  $Pb$  con respecto a las variables independientes  $pH$ ,  $Vm$  y  $Ta$  igualada con 0 es:

$$\frac{\partial P}{\partial p} = -0.02382 + 2.42544 * 10^{-3}p = 0 \quad pH = 9,82$$

$$\frac{\partial}{\partial V} = -3.6585 * 10^{-4} + 1.08719 * 10^{-5}V = 0 \quad Vm = 33,65$$

$$\frac{\partial}{\partial T} = -4.2677 * 10^{-4} + 2.13786 * 10^{-5}T = 0 \quad Ta = 19,96$$

A partir de la ecuación (4.2). La derivada parcial de  $Zn$  con respecto a las variables independientes  $pH$ ,  $Vm$  y  $Ta$  igualada con 0 es:

$$\frac{\partial}{\partial p} = -0.075591 + 7.73926 * 10^{-3}p = 0 \quad pH = 9,77$$

$$\frac{\partial}{\partial V} = -5.9154 * 10^{-4} + 1.73218 * 10^{-5}V = 0 \quad Vm = 34,15$$

$$\frac{\partial}{\partial T} = -7.41652 * 10^{-4} + 3.86226 * 10^{-5}T = 0 \quad Ta = 19,20$$

#### 4.1.5.2 Localización del punto estacionario para $\text{NaOH}$

Aplicando una solución matemática general para la localización de punto estacionario a partir del modelo de segundo orden de la ecuación (4.3). La derivada parcial de  $Pb$  con respecto a las variables independientes  $pH$ ,  $Vm$  y  $Ta$  igualada con 0 es:

$$\frac{\partial}{\partial p} = -0.028581 + 3.18718 * 10^{-3}p = 0 \quad pH = 8,97$$

$$\frac{\partial}{\partial V} = -4.67547 * 10^{-4} + 1.37775 * 10^{-5}V = 0 \quad Vm = 33,94$$

$$\frac{\partial}{\partial T} = -3.68493 * 10^{-4} + 1.84795 * 10^{-5}T = 0 \quad Ta = 19,94$$

A partir de la ecuación (4.4). La derivada parcial de  $Zn$  con respecto a las variables independientes  $pH$ ,  $Vm$  y  $Ta$  igualada con 0 es:

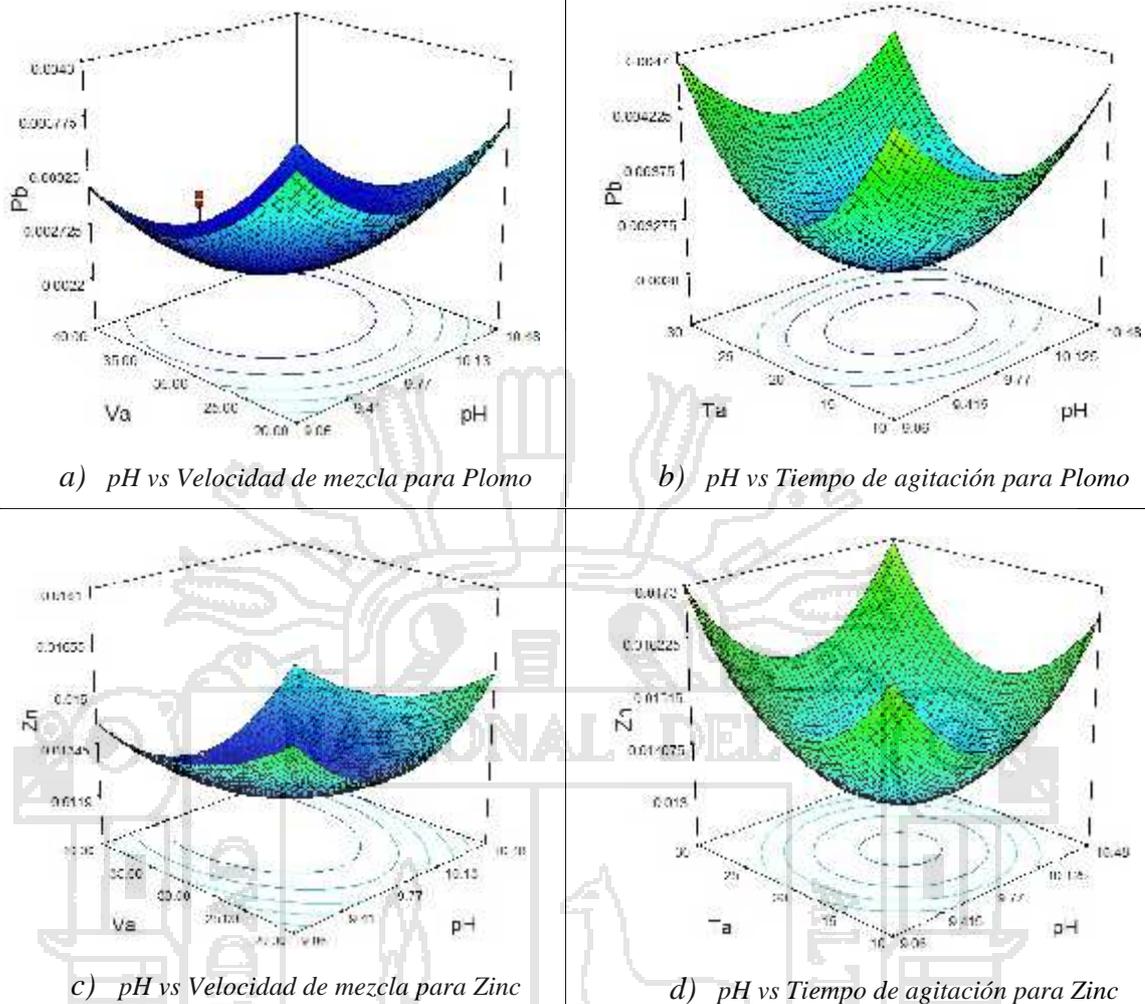
$$\frac{\partial}{\partial pH} = -0.082595 + 9.25216 * 10^{-3}p = 0 \quad pH = 8,93$$

$$\frac{\partial}{\partial Vm} = -7.19122 * 10^{-4} + 2.09082 * 10^{-5}Vm = 0 \quad Vm = 34,39$$

$$\frac{\partial}{\partial Ta} = -6.16853 * 10^{-4} + 3.21706 * 10^{-5}Ta = 0 \quad Ta = 19,17$$

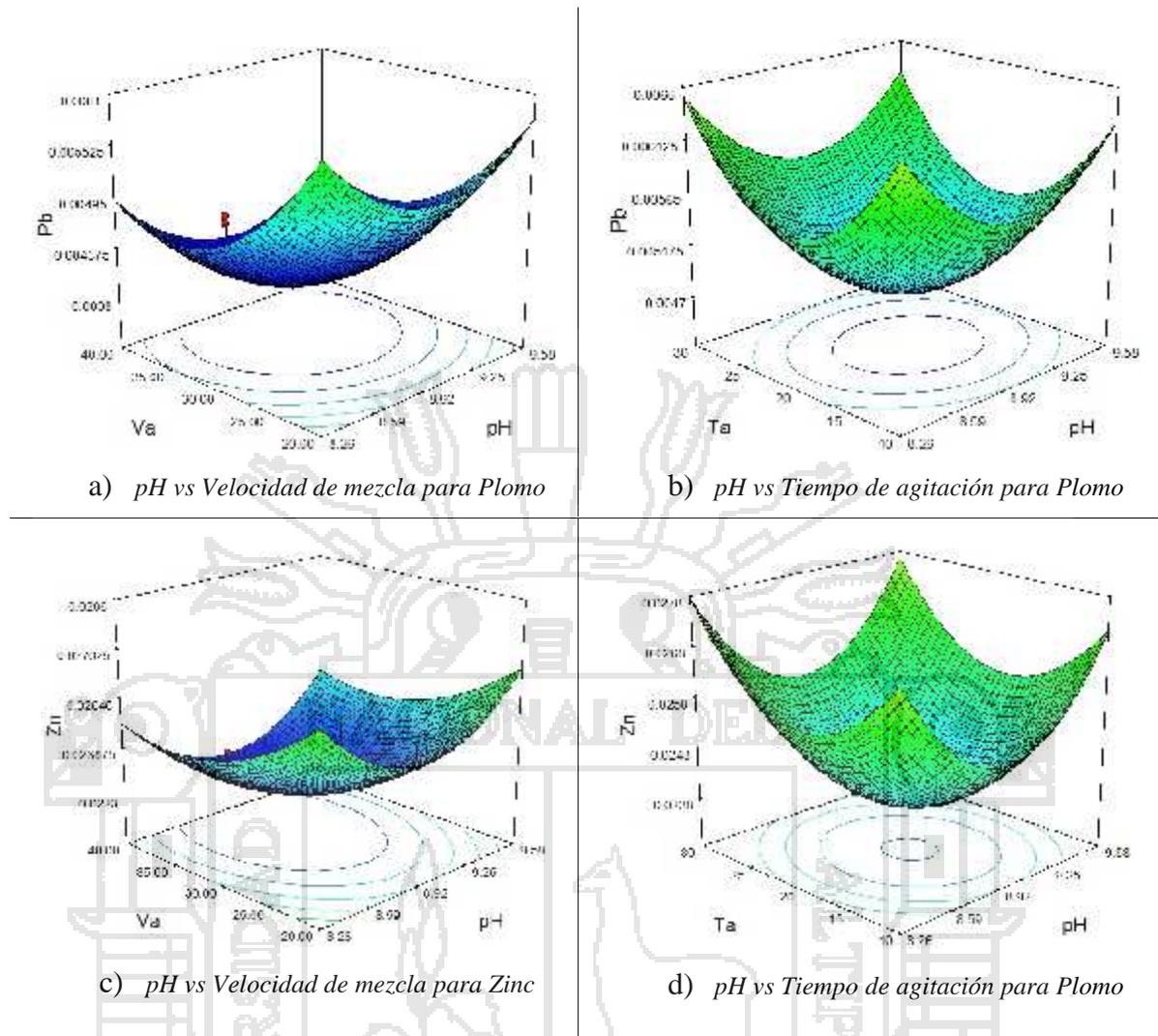
#### 4.1.6 Superficie de Respuesta Estimada

Están los gráficos de superficie que permiten tener una visualización de lo que significa el modelo ajustado dado en la ecuación 4.1 y 4.2. Éste representa una *superficie de respuesta* sobre la región experimental, que modela el comportamiento de la precipitación de Pb y Zn. Las *curvas de nivel* o *isolíneas*, dibujadas como líneas más gruesas sobre la región experimental, son otra manera de representar la superficie. Cada curva de nivel representa puntos o combinaciones de pH, velocidad de mezcla y tiempo de agitación donde la concentración de Pb o Zn es la misma.



**Fig. 4.5 SUPERFICIES DE RESPUESTA PARA Pb y Zn CON  $\text{Ca}(\text{OH})_2$**

Asimismo, se observa que los puntos donde la superficie toma valores más pequeños son precisamente en el mejor tratamiento que habíamos encontrado. Se ve que la clave de la remoción máxima es el pH, velocidad de mezcla y tiempo de agitación en su nivel medio, que es donde la superficie toma su menor altura. Los puntos en cada esquina de la superficie representan los datos del experimento. Note que la superficie trata de ajustarse lo mejor posible a los puntos observados.



**Fig. 4.6 SUPERFICIES DE RESPUESTA PARA Pb y Zn CON NaOH**

#### 4.1.6.1 Localización de puntos óptimos simultáneos

Si el experimento tuvo varias respuestas de igual importancia en la localización de puntos estacionarios y en todas se tiene un modelo estadístico que las describe, entonces será necesario aplicar una estrategia de optimización multirrespuesta para lograr puntos óptimos simultáneos. Éste análisis en especial es para visualizar la diferencia entre el mejor tratamiento (puntos estacionarios) y el punto óptimo simultáneo. Cabe destacar que la condición relevante para esta optimización fue poner sus rangos de operación de las variables en sus parámetros extremos y minimizar la remoción de Pb y Zn respectivamente, en la tabla 4.9 y 4.10 se presentan la solución óptima simultánea basado en una función de deseabilidad tanto para  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y NaOH.

**Tabla 4.9 OPTIMACIÓN DE FACTORES PARA Pb y Zn CON Ca(OH)<sub>2</sub>**

Nombre	Meta	Limite Inferior	Limite Superior	Peso Inferior	Peso Superior	Importancia
pH	rango	9.06	10.48	1	1	3
Vm	rango	15	30	1	1	3
Ta	rango	10	30	1	1	3
Pb	minimizar	0.0026	0.0058	1	1	3
Zn	minimizar	0.0119	0.0199	1	1	3
Soluciones						
Numero	pH	Vm	Ta	Pb	Zn	Deseabilidad
1	9.77	30	19.2	0.00228	0.012037	1

**Tabla 4.10 OPTIMACIÓN DE FACTORES PARA Pb y Zn CON NaOH**

Nombre	Meta	Limite Inferior	Limite Superior	Peso Inferior	Peso Superior	Importancia
pH	rango	8.26	9.58	1	1	3
Vm	rango	15	30	1	1	3
Ta	rango	10	30	1	1	3
Pb	minimizar	0.0043	0.0078	1	1	3
Zn	minimizar	0.0224	0.0304	1	1	3
Soluciones						
Numero	pH	Vm	Ta	Pb	Zn	Deseabilidad
1	8.93	30	19.18	0.00400	0.022546	1

#### 4.1.7 Curva de neutralización

La curva de neutralización para los metales plomo y zinc en las aguas residuales del río T'oro Q'ocha por precipitación alcalina, usando los agentes precipitantes Ca(OH)<sub>2</sub> al 1% y NaOH al 1%, se muestran en la Fig. 4.7. El Ca(OH)<sub>2</sub> al 1%, por su característica sedimentable en todo momento se encontraba en agitación durante la valoración. En la Fig. 4.7 se presenta las curvas trazadas para ambos hidróxidos, en donde se observa una tendencia de cambio repentino en los rangos de pH 8.9 a 11 para Ca(OH)<sub>2</sub> y 8.7 a 10.8 para NaOH, los cuales nos da una referencia de neutralización para el Pb y Zn, puesto que existen otros elementos que interfieren en este proceso que dificulta la medición exacta.

Tabla 4.11 DATOS DE NEUTRALIZACIÓN CON  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{NaOH}$ 

V (ml)	pH	
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{NaOH}$
0.0	7.55	7.55
0.5	7.86	7.65
1.0	8.26	7.76
1.5	9.06	8.26
2.0	10.48	9.58
2.5	10.89	9.8
3.0	11.15	10.01
3.5	11.26	10.19
4.0	11.32	10.36
4.5	11.36	10.54
5.0	11.4	10.75

Fuente: Elaboración propia.

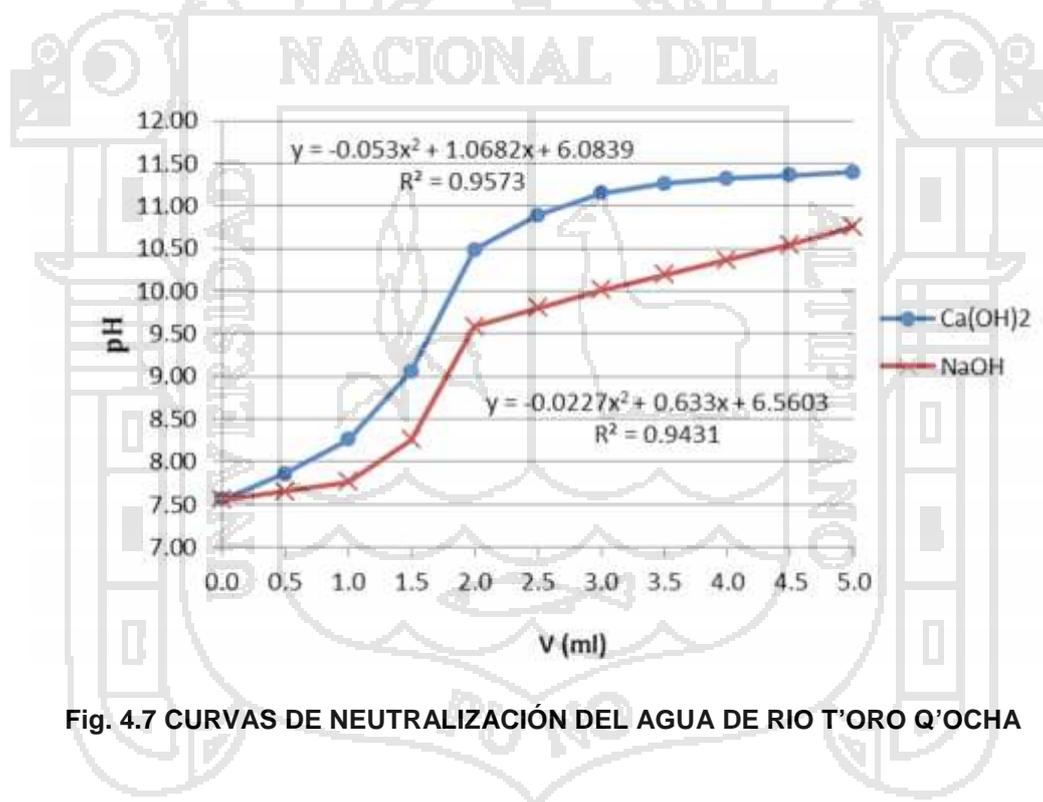


Fig. 4.7 CURVAS DE NEUTRALIZACIÓN DEL AGUA DE RIO T'ORO Q'OCHA

Luego del proceso realizado con los rangos de pH estimados para ambos Hidróxidos, se tiene los puntos óptimos encontrados utilizando:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  pH (9,77) y  $\text{NaOH}$  pH (8,92).

#### 4.1.8 Eficiencia de remoción

La eficiencia de remoción de metales se calculó con la ecuación (3.1) y tomando como datos la remoción real mínima del análisis químico de Pb y Zn reportado en la tabla 4.1 y 4.2

Tabla 4.12 EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE Pb y Zn CON  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y NaOH

Precipitante	Concentración de metal (mg/L)			Eficiencia de remoción (%)
	Elemento	Inicial	Final	
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Pb	0,2775	0,0026	99,10
	Zn	2,3762	0,0119	99,50
Na(OH)	Pb	0,2775	0,0042	98,55
	Zn	2,3762	0,0224	99,06

Estos datos calculados en la Tabla N° 4.12, utilizando  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nos da con los parámetros óptimos de: pH (9,77), velocidad de mezcla (40 rpm) y tiempo de agitación (20 min), por otro lado utilizando NaOH se tiene: pH (8,92), velocidad de mezcla (40 rpm) y tiempo de agitación (20 min).

#### 4.1.9 Discusión

Los experimentos de sedimentación muestran que el precipitado formado con compuestos a base de calcio presenta altas tasas de sedimentación. Como se esperaba, el lodo obtenido usando compuestos a base de calcio muestran mejores propiedades de sedimentación y la velocidad sigue el orden  $\text{Ca(OH)}_2 > \text{NaOH}$ . Dos sistemas principales de sedimentación fueron observados. A pesar que el lodo formado con cal mostró el mismo tipo de sedimentación que los compuestos de sodio, el volumen del sólido final fue dos veces mayor, lo cual es extremadamente importante para la disposición final del mismo. Los resultados observados están de acuerdo con aquellos presentados en la literatura.

Por otra parte comparando el método de precipitación alcalina utilizando  $\text{Ca(OH)}_2$  e  $\text{NaOH}$ , alcanzó una eficiencia de remoción de Pb (99,10%) , Zn (99,50%) para  $\text{Ca(OH)}_2$  y Pb (98,55%), Zn (99,06%) para  $\text{Na(OH)}$ . Teniendo como variables pH, velocidad de mezclado, tiempo de agitación.

Ribeiro B. (2008) en un sistema batch en un efluente ácido a pH 1 logró precipitar Zn con  $\text{Mg(OH)}_2$  con una eficiencia de 99,6% alcanzando un pH óptimo de 9,0.

Tabti Z. (2014) por electroadsorción sobre carbón activado logra remover Pb influenciada por el pH con una eficiencia de 99%.

Existen muchos estudios sobre remoción de Pb y Zn el cual cada uno aplica técnicas y métodos distintos, pero nuestro objetivo fue la remoción simultánea y las más viable de acuerdo a nuestra región.

## CONCLUSIONES

- ) Frente a la necesidad de encontrar un método adecuado en la remoción de metales pesados como Plomo y Zinc de las aguas residuales del río T'oro Q'ocha, la metodología de precipitación alcalina que se planteó dio resultados favorables, tanto el hidróxido de calcio e hidróxido de sodio fueron usados satisfactoriamente como agentes precipitantes. Pero el mejor agente precipitante para la remoción de metal fue el hidróxido de calcio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , quien cumple con la categoría 3 de los Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para Aguas DS N° 002-2008-MINAM..
- ) La concentración inicial de metales Pb (0,2889 mg/L), Zn(2,38 mg/L) presentes en las aguas del Río T'oro Q'ocha, los cuales superan la Ley General de Aguas en su categoría 3 donde para Pb es (0,05 mg/L) y Zn (2,00 mg/L), a través del método de precipitación alcalina se logra una eficiencia de precipitación de Pb (99,10%), Zn (99.50%) utilizando  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y Pb (98.55%), Zn (99.06%) utilizando NaOH respectivamente. Para esto las condiciones de operación óptima con el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  fue de: pH 9,77; velocidad de mezcla 40,00 rpm y tiempo de agitación 20 minutos, sin embargo para el NaOH fue: pH 8,92; velocidad de mezcla 40,00 rpm y tiempo de agitación 20 minutos.
- ) Durante la prueba de neutralización no se ve claramente el punto de equilibrio exacto para ambos hidróxidos ya que existen interferencias con otros metales presentes en las aguas residuales, pero se encuentra un rango de pH óptimo que se consideró para este trabajo de investigación.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (9,06 – 10,48), NaOH (8,26 – 9,58).
- ) En el trabajo de investigación para la técnica de diseño experimental se usó la metodología de superficie de respuesta para un modelo de segundo orden, donde la validez del modelo de regresión matemático queda demostrada por la similitud de los valores hallados por el modelo matemático y los resultados experimentales.  
La ecuación de regresión ajustada a los datos para el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  es la siguiente:

$$\text{Pb} = 0,12958 - 0,02382 \cdot \text{pH} - 3,9585 \cdot 10^{-4} \cdot V_m - 4,2677 \cdot 10^{-4} \cdot T_a + 1,21272 \cdot 10^{-3} \cdot \text{pH}^2 + 5,43595 \cdot 10^{-6} \cdot V_m^2 + 1,06893 \cdot 10^{-5} \cdot T_a^2$$

$$\text{Zn} = 0,39827 - 0,07559 \cdot \text{pH} - 5,9154 \cdot 10^{-4} \cdot V_m - 7,41652 \cdot 10^{-4} \cdot T_a + 3,8696 \cdot 10^{-3} \cdot \text{pH}^2 + 8,66009 \cdot 10^{-6} \cdot V_m^2 + 1,93113 \cdot 10^{-5} \cdot T_a^2$$

La ecuación de regresión ajustada a los datos para el NaOH es la siguiente:

$$\text{Pb} = 0,14364 - 0,02858 * \text{pH} - 4,67547 * 10^{-4} * V_m - 3,68493 * 10^{-4} * T_a + 1,59359 * 10^{-3} * \text{pH}^2 + 6,88876 * 10^{-6} * V_m^2 + 9,23979 * 10^{-6} * T_a^2$$

$$\text{Zn} = 0,40929 - 0,0826 * \text{pH} - 7,19122 * 10^{-4} * V_m - 6,16853 * 10^{-4} * T_a + 4,62608 * 10^{-3} * \text{pH}^2 + 1,04541 * 10^{-5} * V_m^2 + 1,60853 * 10^{-5} * T_a^2$$

Por consiguiente se concluye que el pH, es la variable más significativa en el proceso de precipitación alcalina para la recuperación de plomo y zinc.

- ) La solución óptima simultánea basado en una función de deseabilidad aplicando una solución matemática general en el programa *Design Expert* dio los siguientes resultados, para  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ : pH 9,77; velocidad de mezcla 30 rpm y tiempo de agitación 19,2 minutos; por otra parte para el NaOH los resultados dieron: pH 8,93; velocidad de mezcla 30 rpm y tiempo de agitación 19,18 minutos. Cabe mencionar que la condición relevante para esta optimización fue poner sus rangos de operación de las variables en sus parámetros extremos y minimizar la remoción de Pb y Zn respectivamente.

## RECOMENDACIONES

- La Facultad de Ingeniería Química y la Universidad como instituciones científicas y técnicas deben seguir promoviendo el desarrollo de trabajos de tesis de investigación sobre tratamiento de aguas residuales, así mismo invitar a todos en general a hacer una campaña de difusión sobre los males que ocasionan, los contaminantes que contienen metales pesados arrojados a los ríos y despertar en la población, la cultura ambiental.
- Se hace necesario promover la utilización del proceso de precipitación alcalina para la recuperación de metales pesados y su utilización en las aguas del río T'oro Q'ocha, de la ciudad de Juliaca.
- Efectuar estudios para ver la posibilidad si el proceso de precipitación alcalina remueve otros metales pesados que contaminan las aguas, y sobre la velocidad de sedimentación en este proceso ya que las partículas formadas son de distintos tamaños; finalmente, si se dispone de gases residuales o de combustión que contengan en el orden del 14 % de CO<sub>2</sub>, se puede usar para la neutralización de aguas residuales alcalinas, si el pH no necesita ser ajustado por debajo de 7 u 8, con el burbujeo a través de tubos aspersores o usando torres con aspersores se alcanzarían resultados satisfactorios.

## BIBLIOGRAFIA

- ANA. (2012). *Monitoreo de la Calidad de Agua Superficial de la Cuenca Coata*. ANA. Lima: Dirección de Gestión de la Calidad de los Recursos Hídricos.
- Andía, Y. (Abril de 2000). Tratamiento de Agua: Coagulación - Flocculación. *Revista: Evaluación de Plantas y Desarrollo Tecnológico*, 1(1), 45.
- Arboleda, J. (1975). Teoría, diseño y control de los procesos de clarificación del agua. *CEPIS*, 2(ST-13).
- Arboleda, J. (2000). *Teoría y Práctica de la Purificación del Agua - Tomo I* (3ra Ed ed.). Colombia: Mc Graw Hill.
- Bessbousse, H., Rhlalou, T., Verchère, J., & Lebrun, L. (2008). Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by filtration with a novel complexing membrane containing poly (ethyleneimine) in a poly (vinyl alcohol) matrix. *Journal of Membrane Science*, 307(249).
- Brown, T., LeMay, E., Bursten, B., & Murphy, C. (2009). *Química la Ciencia Central* (11ava ed.). México: Pearson.
- Burriel, F., Lucena, F., Arribas, S., & Hernández, J. (2006). *Química Analítica Cualitativa* (18a Ed ed.). Madrid: Paraninfo.
- Bustamante, E. (2011). *Adsorción de Metales (Pb) y (Cu) en residuos de café modificados químicamente*. Tesis maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León, Ciencias Químicas, Monterrey Mexico.
- Castelar, G., & García, A. (Junio de 2011). Remoción de Pb (II) en disolución acuosa sobre carbón activado en polvo: Estudio por lote. *Prospect Grupo de Investigación Ambiental Universidad Autónoma del Caribe*, 9(1).
- Gillespie, R. (1990). *Química* (1ra ed.). Barcelona: Reverté.
- Guerra, A., & Hiyagon, G. (2012). *Tratamiento de agua con remoción de Plomo aplicando nanotecnología*. Tesis Grado, Universidad Nacional de Ingeniería, Ingeniería Ambiental, Lima.
- Gutiérrez, H., & Salazar, R. (2008). *Análisis y Diseño de Experimentos* (2da ed ed.). México: Mc Graw Hill.
- Harris, D. (2007). *Análisis Químico Cuantitativo* (3ra Ed ed.). México: Reverté.
- Jimenez, B. (2005). *La Contaminación Ambiental en México* (1ra Ed ed.). México: Limusa.
- Kowanga, K., Gatebe, E., Thiong'o, G., & Kareru, P. (Julio de 2012). Biosorption of Cu (II) and Pb (II) using maerua subcordata root tubers. *Tajanas*, 3(439).
- Kurniawan, T., Chan, G., Wai, L., & Babel, S. (Abril de 2006). Physico chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Journal Chemical Engineering*, 118.
- McCabe, W., Smith, J., & Harriot, P. (2005). *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química* (7ma Ed ed.). México: Mc Graw Hill.
- Montgomery, D. (2004). *Diseño y Análisis de Experimentos* (2da Ed ed.). México: Limusa.
- Muñoz, J. (2007). *Biosorción de plomo (II) por cáscara de naranja "citrus cinensis" pretratada*. Tesis Grado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Química e Ingeniería Química, Lima.

- Navarro, A., Ramos, K., Campos, K., & Maldonado, H. (Marzo de 2006). Elucidación del efecto del pH en la adsorción de metales pesados mediante biopolímeros naturales: cationes divalentes y superficies activas. *Iberoamericana de Polímeros*, 7(2).
- Pavón, T. (1995). *Influencia de la temperatura en la remoción de metales pesados por el proceso de intercambio iónico utilizando Clinoptilolita-Zeolita*. Tesis Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, D.F. México.
- Pérez, J. (1984). Evaluación de plantas de tratamiento de agua. *CEPIS*, C-5(119-75).
- Pérez, J., Cánepa, L., & Richter, C. (1984). Evaluación de plantas de tratamiento de agua. *CEPIS*, C-5(1-77).
- Perry, R., & Green, D. (1992). *Manual del Ingeniero Químico* (6ta Ed ed.). México: Mc Graw Hill.
- Ramalho, R. (2003). *Tratamiento de Aguas Residuales* (1ra Ed ed.). México: Reverté SA.
- Ribeiro, B., Paim, T., & Rocha, S. (2008). *Utilización de hidróxido de magnesio en la precipitación de metales pesados*. Tesis Grado, Universidad de Atacama, Ingeniería Química, Copiapó Chile.
- Romero, R., & Jairo, A. (2005). *Tratamiento de Aguas Residuales teoría y Principios de Diseño* (3ra Ed ed.). Bogotá: Escuela Colombiana de Ingeniería.
- Russell, D. (2012). *Tratamiento de Aguas Residuales - Un Enfoque Práctico* (1ra ed.). México: Reverté.
- Santos, K. (2010). *Biosorción de metales pesados empleando lodos activados*. tesis Maestría, Universidad Nacional de Ingeniería, Ingeniería Ambiental, Lima.
- Santos, M., & De Oliveira, E. (Marzo de 2003). Heavy metals removal in industrial effluents by sequential adsorbent treatment. *Advances in Environmental Research*, 7.
- Skoog, D., Holler, F., & Crouch, S. (2008). *Principios de Análisis Instrumental* (6ta Ed ed.). México: Cengage Learning.
- Soto, E., Lozano, T., Barbarín, J., & Alcalá, M. (2004). *Remoción de metales pesados en aguas residuales mediante agentes químicos*. Tesis grado, Universidad Autónoma de Nuevo León, Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas, México.
- Tabti, Z. (2014). *Electroadsorción de plomo sobre carbones activados en diferentes conformaciones: modificación de la química superficial por métodos electroquímicos*. Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, Alicante España.
- Tchobanoglous, G., Burton, F., & Stensel, D. (2004). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse Metcalf & Eddy* (4ta Ed ed.). New York: Mc Graw Hill.
- Valencia, J., & Castellar, G. (Marzo de 2013). Predicción de las curvas de ruptura para la remoción de plomo (II) en disolución acuosa sobre carbón activado en una columna empacada. *departamento de Química*, 66(1).
- Web. (5 de Abril de 2015). *Hoffland Environmental, Inc.* Obtenido de <http://hoffland.net/treatment-processes-chemistry-2/hydroxide-precipitation/>
- Weber, T. (Octubre de 2000). Wastewater Treatment. *Wastewater Management Inc USA*, 105.
- Zárate, G. (2005). *Aplicación de las arcillas en el tratamiento de efluentes electroquímicos*. Tesis Grado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Química e Ingeniería Química, Lima.



## Anexo A

### ESTÁNDARES NACIONALES DE CALIDAD AMBIENTAL PARA AGUA D.S. Nº 002-2008-MINAM

#### CATEGORÍA 1: POBLACIONAL Y RECREACIONAL

PARÁMETRO	UNIDAD	Aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable			Aguas superficiales destinadas para recreación	
		A1	A2	A3	B1	B2
		Aguas que pueden ser potabilizadas con desinfección	Aguas que pueden ser potabilizadas con tratamiento convencional	Aguas que pueden ser potabilizadas con tratamiento avanzado	Contacto Primario	Contacto Secundario
		VALOR	VALOR	VALOR	VALOR	VALOR
<b>FÍSICOS Y QUÍMICOS</b>						
Aceites y grasas (MEH)	mg/L	1	1,00	1,00	Ausencia de película visible	**
Cianuro Libre	mg/L	0,005	0,022	0,022	0,022	0,022
Cianuro Wad	mg/L	0,08	0,08	0,08	0,08	**
Cloruros	mg/L	250	250	250	**	**
Color	Color verdadero escala Pt/Co	15	100	200	sin cambio normal	sin cambio normal
Conductividad	us/cm (a)	1 500	1 600	**	**	**
D.B.O.5	mg/L	3	5	10	5	10
D.Q.O.	mg/L	10	20	30	30	50
Dureza	mg/L	500	**	**	**	**
Detergentes (SAAM)	mg/L	0,5	0,5	na	0,5	Ausencia de espuma persistente
Fenoles	mg/L	0,003	0,01	0,1	**	**
Fluoruros	mg/L	1	**	**	**	**
Fósforo Total	mg/L P	0,1	0,15	0,15	**	**
Materiales Flotantes		Ausencia de material flotante	**	**	Ausencia de material flotante	Ausencia de material flotante
Nitratos	mg/L N	10	10	10	10	**
Nitritos	mg/L N	1	1	1	1(5)	**
Nitrógeno amoniacal	mg/L N	1,5	2	3,7	**	**
Olor		Aceptable	**	**	Aceptable	**
Oxígeno Disuelto	mg/L	>= 6	>= 5	>= 4	>= 5	>= 4
pH	Unidad de pH	6,5 – 8,5	5,5 – 9,0	5,5 – 9,0	6 - 9 (2,5)	**
Sólidos Disueltos Totales	mg/L	1 000	1 000	1 500	**	**
Sulfatos	mg/L	250	**	**	**	**
Sulfuros	mg/L	0,05	**	**	0,05	**
Turbiedad	UNT (b)	5	100	**	100	**
<b>INORGÁNICOS</b>						
Aluminio	mg/L	0,2	0,2	0,2	0,2	**
Antimonio	mg/L	0,006	0,006	0,006	0,006	**
Arsénico	mg/L	0,01	0,01	0,05	0,01	**
Bario	mg/L	0,7	0,7	1	0,7	**
Berilio	mg/L	0,004	0,04	0,04	0,04	**
Boro	mg/L	0,5	0,5	0,75	0,5	**
Cadmio	mg/L	0,003	0,003	0,01	0,01	**
Cobre	mg/L	2	2	2	2	**
Cromo Total	mg/L	0,05	0,05	0,05	0,05	**
Cromo VI	mg/L	0,05	0,05	0,05	0,05	**

PARÁMETRO	UNIDAD	Aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable			Aguas superficiales destinadas para recreación	
		A1	A2	A3	B1	B2
		Aguas que pueden ser potabilizadas con desinfección	Aguas que pueden ser potabilizadas con tratamiento convencional	Aguas que pueden ser potabilizadas con tratamiento avanzado	Contacto Primario	Contacto Secundario
		VALOR	VALOR	VALOR	VALOR	VALOR
Hierro	mg/L	0,3	1	1	0,3	**
Manganeso	mg/L	0,1	0,4	0,5	0,1	**
Mercurio	mg/L	0,001	0,002	0,002	0,001	**
Níquel	mg/L	0,02	0,025	0,025	0,02	**
Plata	mg/L	0,01	0,05	0,05	0,01	0,05
Plomo	mg/L	0,01	0,05	0,05	0,01	**
Selenio	mg/L	0,01	0,05	0,05	0,01	**
Uranio	mg/L	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Vanadio	mg/L	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Zinc	mg/L	3	5	5	3	**
<b>ORGÁNICOS</b>						
<b>I. COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES</b>						
Hidrocarburos totales de petróleo, HTTP	mg/L	0,05	0,2	0,2		
Trihalometanos	mg/L	0,1	0,1	0,1	**	**
<b>Compuestos Orgánicos Volátiles, COVs</b>						
1,1,1-Tricloroetano -- 71-55-6	mg/L	2	2	**	**	**
1,1-Dicloroetano -- 75-35-4	mg/L	0,03	0,03	**	**	**
1,2 Dicloroetano -- 107-06-2	mg/L	0,03	0,03	**	**	**
1,2-Diclorobenceno -- 95-50-1	mg/L	1	1	**	**	**
Hexaclorobutadieno -- 87-68-3	mg/L	0,0006	0,0006	**	**	**
Tetracloroetano --127-18-4	mg/L	0,04	0,04	**	**	**
Tetracloruro de Carbono -- 56-23-5	mg/L	0,002	0,002	**	**	**
Tricloroetano -- 79-01-6	mg/L	0,07	0,07	**	**	**
<b>BETX</b>						
Benceno -- 71-43-2	mg/L	0,01	0,01	**	**	**
Etilbenceno -- 100-41-4	mg/L	0,3	0,3	**	**	**
Tolueno -- 108-88-3	mg/L	0,7	0,7	**	**	**
Xilenos -- 1330-20-7	mg/L	0,5	0,5	**	**	**
<b>Hidrocarburos Aromáticos</b>						
Benzo(a)pireno -- 50-32-8	mg/L	0,0007	0,0007	**	**	**
Pentaclorofenol (PCP)	mg/L	0,009	0,009	**	**	**
Triclorobencenos (Totales)	mg/L	0,02	0,02	**	**	**
<b>Plaguicidas</b>						
<b>Organofosforados</b>						
Malatión	mg/L	0,0001	0,0001	**	**	**
Metamidofós (restringido)	mg/L	Ausencia	Ausencia	Ausencia	**	**
Paraquat (restringido)	mg/L	Ausencia	Ausencia	Ausencia	**	**
Paratión	mg/L	Ausencia	Ausencia	Ausencia	**	**
<b>Organoclorados (COP)*</b>						
Aldrín 309-00-2	mg/L	Ausencia	Ausencia	Ausencia	**	**
Clordano	mg/L	Ausencia	Ausencia	Ausencia	**	**
DDT	mg/L	Ausencia	Ausencia	Ausencia	**	**
Dieldrín 60-57-1	mg/L	Ausencia	Ausencia	Ausencia	**	**
Endosulfán	mg/L	0,000056	0,000056	*	**	**
Endrín -- 72-20-8	mg/L	Ausencia	Ausencia	Ausencia	**	**

CATEGORÍA 2: ACTIVIDADES MARINO COSTERAS

PARÁMETRO	UNIDADES	Sub Categoría 1	Sub Categoría 2	Sub Categoría 3
		Extracción y Cultivo de Moluscos Bivalvos (C1)	Extracción y cultivo de otras especies hidrobiológicas (C2)	Otras Actividades (C3)
<b>ORGANOLÉPTICOS</b>				
Hidrocarburos de Petróleo		No Visible	No Visible	No Visible
<b>FISICOQUÍMICOS</b>				
Aceites y grasas	mg/L	1,0	1,0	2,0
DBO <sub>5</sub>	mg/L	**	10,0	10,0
Oxígeno Disuelto	mg/L	>=4	>=3	>=2,5
pH	Unidad de pH	7 - 8,5	6,8 - 8,5	6,8 - 8,5
Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	**	50,0	70,0
Sulfuro de Hidrógeno	mg/L	**	0,06	0,08
Temperatura	celsius	***delta 3 °C	***delta 3 °C	***delta 3 °C
<b>INORGÁNICOS</b>				
Amoniaco	mg/L	**	0,08	0,21
Arsénico total	mg/L	0,05	0,05	0,05
Cadmio total	mg/L	0,0093	0,0093	0,0093
Cobre total	mg/L	0,0031	0,05	0,05
Cromo VI	mg/L	0,05	0,05	0,05
Fosfatos (P-PO <sub>4</sub> )	mg/L	**	0,03 - 0,09	0,1
Mercurio total	mg/L	0,00094	0,0001	0,0001
Níquel total	mg/L	0,0082	0,1	0,1
Nitratos (N-NO <sub>3</sub> )	mg/L	**	0,07 - 0,28	0,3
Plomo total	mg/L	0,0081	0,0081	0,0081
Silicatos (Si-Si O <sub>3</sub> )	mg/L	**	0,14 - 0,70	**
Zinc total	mg/L	0,081	0,081	0,081
<b>ORGÁNICOS</b>				
Hidrocarburos de petróleo totales (fracción aromática)	mg/L	0,007	0,007	0,01
<b>MICROBIOLÓGICOS</b>				
Colliformes Termotolerantes NMP/100mL	NMP/100mL	* <14 (área aprobada) * <88 (área restringida)	<30	1 000

NMP/ 100 mL Número más probable en 100 mL

\* **Área Aprobada:** Áreas de dónde se extraen ó cultivan moluscos bivalvos seguros para el comercio directo y consumo, libres de contaminación fecal humana ó animal, de organismos patógenos ó cualquier sustancia deletérea ó venenosa y potencialmente peligrosa.

\* **Área Restringida:** Áreas acuáticas impactadas por un grado de contaminación donde se extraen moluscos bivalvos seguros para consumo humano luego de ser depurados

\*\* Se entenderá que para este uso, el parámetro no es relevante, salvo casos específicos que la Autoridad competente lo determine

\*\*\* La temperatura corresponde al promedio mensual multianual del área evaluada.

CATEGORÍA 3: RIEGO DE VEGETALES Y BEBIDA DE ANIMALES

PARÁMETROS PARA RIEGO DE VEGETALES DE TALLO BAJO Y TALLO ALTO		
PARÁMETROS	UNIDAD	VALOR
<b>Fisicoquímicos</b>		
Bicarbonatos	mg/L	370
Calcio	mg/L	200
Carbonatos	mg/L	5
Cloruros	mg/L	100 - 700
Conductividad	(uS/cm)	<2 000
Demanda Bioquímica de Oxígeno	mg/L	15
Demanda Química de Oxígeno	mg/L	40
Fluoruros	mg/L	1
Fosfatos - P	mg/L	1
Nitratos (NO <sub>3</sub> -N)	mg/L	10
Nitritos (NO <sub>2</sub> -N)	mg/L	0,06
Oxígeno Disuelto	mg/L	> =4
pH	Unidad de pH	6,5 – 8,5
Sodio	mg/L	200
Sulfatos	mg/L	300
Sulfuros	mg/L	0,05
<b>Inorgánicos</b>		
Aluminio	mg/L	5
Arsénico	mg/L	0,05
Bario total	mg/L	0,7
Boro	mg/L	0,5-6
Cadmio	mg/L	0,005
Cianuro Wad	mg/L	0,1
Cobalto	mg/L	0,05
Cobre	mg/L	0,2
Cromo (6+)	mg/L	0,1
Hierro	mg/L	1
Litio	mg/L	2,5
Magnesio	mg/L	150
Manganeso	mg/L	0,2
Mercurio	mg/L	0,001
Niquel	mg/L	0,2
Plata	mg/L	0,05
Plomo	mg/L	0,05
Selenio	mg/L	0,05
Zinc	mg/L	2
<b>Orgánicos</b>		
Aceites y Grasas	mg/L	1
Fenoles	mg/L	0,001
S.A.A.M. (detergentes)	mg/L	1
<b>Plaguicidas</b>		
Aldicarb	ug/L	1
Aldrín (CAS 309-00-2 )	ug/L	0,004
Clordano (CAS 57-74-9 )	ug/L	0,3
DDT	ug/L	0,001
Dieldrín (N° CAS 72-20-8)	ug/L	0,7
Endrín	ug/L	0,004
Endosulfán	ug/L	0,02
Heptacloro (N° CAS 76-44-8) yheptacloripoxido	ug/L	0,1
Lindano	ug/L	4

**PARÁMETROS PARA RIEGO DE VEGETALES.**

PARÁMETROS	Unidad	Vegetales Tallo Bajo	Vegetales Tallo Alto
		Valor	Valor
<b>Biológicos</b>			
Coliformes Termotolerantes	NMP/100mL	1 000	2 000(3)
Coliformes Totales	NMP/100mL	5 000	5 000(3)
Enterococos	NMP/100mL	20	100
Escherichia coli	NMP/100mL	100	100
Huevos de Helminfos	huevos/litro	<1	<1(1)
Salmonella sp.		Ausente	Ausente
Vibrio cholerae		Ausente	Ausente

**PARÁMETROS PARA BEBIDA DE ANIMALES**

PARÁMETROS	UNIDAD	VALOR
<b>FISICOQUÍMICOS</b>		
Conductividad Eléctrica	(uS/cm)	<=5 000
Demanda Bioquímica de Oxígeno	mg/L	<=15
Demanda Química de Oxígeno	mg/L	40
Fluoruro	mg/L	2
Nitratos-(NO <sub>3</sub> -N)	mg/L	50
Nitritos (NO <sub>2</sub> -N)	mg/L	1
Oxígeno Disuelto	mg/L	> 5
pH	Unidades de pH	6,5 – 8,4
Sulfatos	mg/L	500
Sulfuros	mg/L	0,05
<b>INORGÁNICOS</b>		
Aluminio	mg/L	5
Arsénico	mg/L	0,1
Berilio	mg/L	0,1
Boro	mg/L	5
Cadmio	mg/L	0,01
Cianuro WAD	mg/L	0,1
Cobalto	mg/L	1
Cobre	mg/L	0,5
Cromo (6+)	mg/L	1
Hierro	mg/L	1
Litio	mg/L	2,5
Magnesio	mg/L	150
Manganeso	mg/L	0,2
Mercurio	mg/L	0,001
Niquel	mg/L	0,2
Plata	mg/L	0,05
Plomo	mg/L	0,05
Selenio	mg/L	0,05
Zinc	mg/L	24
<b>ORGÁNICOS</b>		
Aceites y Grasas	mg/L	1
Fenoles	mg/L	0,001
S.A.A.M. (detergentes)	mg/L	1

CATEGORÍA 4: CONSERVACIÓN DEL AMBIENTE ACUÁTICO

PARÁMETROS	UNIDADES	LAGUNAS Y LAGOS	RÍOS		ECOSISTEMAS MARINO COSTEROS	
			COSTA Y SIERRA	SELVA	ESTUARIOS	MARINOS
<b>FÍSICOS Y QUÍMICOS</b>						
Aceites y grasas	mg/L	Ausencia de película visible	Ausencia de película visible	Ausencia de película visible	1	1
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO <sub>5</sub> )	mg/L	<5	<10	<10	15	10
Nitrógeno Amoniacal	mg/L	<0,02	0,02	0,05	0,05	0,08
Temperatura	Celsius					delta 3 °C
Oxígeno Disuelto	mg/L	5	5	5	4	4
pH	unidad	6,5 - 8,5	6,5 - 8,5		6,8 - 8,5	6,8 - 8,5
Sólidos Disueltos Totales	mg/L	500	500	500	500	
Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	25	25 - 100	25 - 400	25 - 100	30,00
<b>INORGÁNICOS</b>						
Arsénico	mg/L	0,01	0,05	0,05	0,05	0,05
Bario	mg/L	0,7	0,7	1	1	
Cadmio	mg/L	0,004	0,004	0,004	0,005	0,005
Cianuro Libre	mg/L	0,022	0,022	0,022	0,022	
Clorofila A	mg/L	10				
Cobre	mg/L	0,02	0,02	0,02	0,05	0,05
Cromo VI	mg/L	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Fenoles	mg/L	0,001	0,001	0,001	0,001	
Fosfatos Total	mg/L	0,4	0,5	0,5	0,5	0,031 - 0,093
Hidrocarburos de Petróleo Aromáticos Totales	Ausente				Ausente	Ausente
Mercurio	mg/L	0,0001	0,0001	0,0001	0,001	0,0001
Nitratos (N-NO <sub>3</sub> )	mg/L	5	10	10	10	0,07 - 0,28
<b>INORGÁNICOS</b>						
Nitrógeno Total	mg/L	1,6	1,6			
Níquel	mg/L	0,025	0,025	0,025	0,002	0,0082
Plomo	mg/L	0,001	0,001	0,001	0,0081	0,0081
Silicatos	mg/L					0,14 - 0,7
Sulfuro de Hidrógeno (H <sub>2</sub> S indisociable)	mg/L	0,002	0,002	0,002	0,002	0,06
Zinc	mg/L	0,03	0,03	0,3	0,03	0,081
<b>MICROBIOLÓGICOS</b>						
Coliformes Termotolerantes	(NMP/100mL)	1 000	2 000		1 000	30
Coliformes Totales	(NMP/100mL)	2 000	3 000		2 000	

**NOTA:** Aquellos parámetros que no tienen valor asignado se debe reportar cuando se dispone de análisis

**Dureza:** Medir "dureza" del agua muestreada para contribuir en la interpretación de los datos (método/técnica recomendada: APHA-AWWA-WPCF 2340C)

**Nitrógeno total:** Equivalente a la suma del nitrógeno Kjeldahl total (Nitrógeno orgánico y amoniacal), nitrógeno en forma de nitrato y nitrógeno en forma de nitrito (NO)

**Amonio:** Como NH<sub>3</sub> no ionizado

**NMP/100 mL:** Número más probable de 100 mL

**Ausente:** No deben estar presentes a concentraciones que sean detectables por olor, que afecten a los organismos acuáticos comestibles, que puedan formar depósitos de sedimentos en las orillas o en el fondo, que puedan ser detectados como películas visibles en la superficie o que sean nocivos a los organismos acuáticos presentes.

### Anexo B

#### Análisis de la varianza sin mejoras para Pb con Ca(OH)<sub>2</sub>

Fuente	Suma de Cuadrado	gl	Cuadrado Medio	Valor F	Valor-p Prob > F
A-pH	2.54219E-09	1	2.54219E-09	0.01	0.9333
B-Vm	3.45339E-06	1	3.45339E-06	10.34	0.0183
C-Ta	4.24083E-08	1	4.24083E-08	1.27E-01	0.7338
AB	3.83857E-08	1	3.83857E-08	1.15E-01	0.7462
AC	5.5125E-07	1	5.5125E-07	1.65E+00	0.2463
BC	6.09308E-08	1	6.09308E-08	1.82E-01	0.6842
A <sup>2</sup>	4.27181E-06	1	4.27181E-06	12.79	0.0117
B <sup>2</sup>	4.2291E-06	1	4.2291E-06	12.66	0.012
C <sup>2</sup>	8.89023E-06	1	8.89023E-06	26.61	0.0021
Residual	2.00465E-06	6	3.34108E-07		
Error puro	5.00E-09	1	5.00E-09		
Cor Total	1.75175E-05	15			
R-Cuadrado	0.8856	Adj R-Cuadrado	0.7139		

#### Análisis de la varianza sin mejoras para Zn con Ca(OH)<sub>2</sub>

Fuente	Suma de Cuadrado	gl	Cuadrado Medio	Valor F	Valor-p Prob > F
A-pH	4.25853E-07	1	4.25853E-07	0.59	0.4703
B-Vm	9.57206E-06	1	9.57206E-06	13.34	0.0107
C-Ta	2.24794E-07	1	2.24794E-07	3.13E-01	0.5959
AB	6.28045E-07	1	6.28045E-07	8.75E-01	0.3856
AC	8.45000E-07	1	8.45000E-07	1.18	0.3195
BC	9.47769E-08	1	9.47769E-08	0.13	0.7287
A <sup>2</sup>	4.3494E-05	1	4.3494E-05	60.61	0.0002
B <sup>2</sup>	1.07335E-05	1	1.07335E-05	14.96	0.0083
C <sup>2</sup>	2.90163E-05	1	2.90163E-05	40.44	0.0007
Residual	4.30538E-06	6	7.17563E-07		
Error puro	2.00E-08	1	2.00E-08		
Cor Total	7.36294E-05	15			
R-Cuadrado	0.9415	Adj R-Cuadrado	0.8538		

**Análisis de la varianza sin mejoras para Pb con NaOH**

Fuente	Suma de Cuadrado	gl	Cuadrado Medio	Valor F	Valor-p Prob > F
A-pH	4.91902E-09	1	4.91902E-09	0.02	0.9044
B-Vm	5.76757E-06	1	5.76757E-06	18.39	0.0052
C-Ta	1.04097E-07	1	1.04097E-07	3.32E-01	0.5854
AB	4.29628E-08	1	4.29628E-08	0.14	0.724
AC	5.5125E-07	1	5.5125E-07	1.76E+00	0.2331
BC	1.45662E-07	1	1.45662E-07	4.65E-01	0.5209
A <sup>2</sup>	5.36343E-06	1	5.36343E-06	17.11	0.0061
B <sup>2</sup>	6.71793E-06	1	6.71793E-06	21.43	0.0036
C <sup>2</sup>	9.50246E-06	1	9.50246E-06	30.31	0.0015
Residual	1.88131E-06	6	3.13551E-07		
Error puro	5.00E-09	1	5.00E-09		
Cor Total	1.91575E-05	15			
R-Cuadrado	0.9018		Adj R-Cuadrado	0.7545	

**Análisis de la varianza sin mejoras para Zn con NaOH**

Fuente	Suma de Cuadrado	gl	Cuadrado Medio	Valor F	Valor-p Prob > F
A-pH	3.74658E-07	1	3.74658E-07	0.53	0.4952
B-Vm	1.43697E-05	1	1.43697E-05	2.022E+01	0.0041
C-Ta	4.57586E-07	1	4.57586E-07	6.437E-01	0.453
AB	8.38939E-07	1	8.38939E-07	1.18	0.319
AC	6.6125E-07	1	6.6125E-07	0.93	0.372
BC	6.05305E-09	1	6.05305E-09	0.01	0.9295
A <sup>2</sup>	4.51974E-05	1	4.51974E-05	63.59	0.0002
B <sup>2</sup>	1.54713E-05	1	1.54713E-05	21.77	0.0034
C <sup>2</sup>	2.87986E-05	1	2.87986E-05	40.51	0.0007
Residual	4.2649E-06	6	7.10816E-07		
Error puro	4.50E-08	1	4.50E-08		
Cor Total	7.30194E-05	15			
R-Cuadrado	0.9416		Adj R-Cuadrado	0.8540	

### Anexo C

### Certificado de Análisis de Agua del Rio T'oro Q'ocha



**LABORATORIO DE ENSAYO ACREDITADO POR EL ORGANISMO PERUANO DE ACREDITACIÓN INDECOPI-SNA CON REGISTRO N° LE - 050**

Laboratorios Analíticos del Sur



Registro N° LE-050

---

**INFORME DE ENSAYO LAS-15-00237**

Pág: 1/1

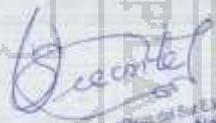
**Hoja de datos**

Señores: Dery Wiler Apaza Aquil  
 Dirección: Calle 1 MZC ETJ Urb. Las Palmas - Santiago de Surco - Lima  
 Atención: Dery Wiler Apaza Aquil  
 Proyecto:  
 Nro de muestras:  
 Toma de muestra realizado por: Cliente: Dery Wiler Apaza Aquil  
 Fecha de Inicio de Muestreo: 15/01/2015  
 Hora de inicio de muestreo: 05:00 p.m.  
 Registro de muestreo: 167 - 15  
 Fecha de recepción: 16/01/2015  
 Fecha de ensayo: 16/01/2015  
 Fecha de emisión: 25/01/2015  
 Condiciones de recepción de la muestra: Muestra: Temperatura y Ambiente  
 Observaciones:

**Método de ensayo aplicado**  
 802-EPA-200.7 Determinación de metales y elementos traza en agua y aguas residuales por ICP-OES. Revisión 4.4 (MÉTODO DE ENSAYO ACREDITADO)

MT = Metales totales

Cod. Int. #	Nombre de muestra	Materia de la muestra	Lugar de muestreo	Punto de muestreo y/o Coordenadas Coordenadas UTM Estr/ Nota	802 Pb MT mg/L	803 Zn MT mg/L
AG15000080	Aguas de Rio	Aguas Residual - Agua Residual Industrial	Av Circunvalación / Torococha / Julaca / Julaca	Aguas y medio de Terminal Térmica de Julaca	0.2889	2.98



Electronica Analitica del Sur E.P.S.U.  
 Soto Vicente Antez Helca  
 Gerente General  
 Ing. Químico del 1984

(\*) Los métodos indicados no han sido acreditados por el INDECOPI-SNA.  
 \*<Valor numérico> = Límite de detección del método, \*<Valor Numérico> = Límite de cuantificación del método.  
 Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Los resultados presentados solo están relacionados a la muestra ensayada.  
 Está terminantemente prohibida la reproducción parcial o total de este documento sin la autorización escrita de LAS. Cualquier enmienda o corrección en el contenido del presente documento lo anula.



**Certificado de Análisis de Muestras Tratadas en Laboratorio**



**LABORATORIO DE ENSAYO ACREDITADO POR EL ORGANISMO PERUANO DE ACREDITACIÓN INDECOPI-SNA CON REGISTRO N° LE- 050**



Laboratorios Analíticos del Sur

Registro N° LE-050

**INFORME DE ENSAYO LAS-15-00288**

Fecha de emisión: 25/01/2015

Pág: 1/1

**Hoja de datos**

Sectores: Oroya - Wiles - Apaza - Arequipa  
 Dirección: Calle 1 MZ C LT 2 Urb. Las Pallas - Santiago de Surco - Lima  
 Atención: Oroya - Wiles - Apaza - Arequipa  
 Fecha de recepción: 25/01/2015  
 Fecha de ensayo: 27/01/2015

Método de ensayo aplicado: 802 - EPA 200.7 Determinación de plomo y elementos traza en agua y aguas residuales por ICP - OES. Revisión 4.4 (MÉTODO DE ENSAYO ACREDITADO)

MT = Metales totales

Muestra #	Nombre de muestra	Descrip. de muestra	Procedencia de la muestra	902 Pb MT mg/L	902 Zn MT mg/L
SS15000144	1C	Muestra tratada	De laboratorio	0.0017	0.0177
SS15000145	2C	Muestra tratada	De laboratorio	0.0042	0.0261
SS15000146	3C	Muestra tratada	De laboratorio	0.0026	0.0119
SS15000147	4C	Muestra tratada	De laboratorio	0.0035	0.0236
SS15000148	5C	Muestra tratada	De laboratorio	0.0038	0.0175
SS15000149	6C	Muestra tratada	De laboratorio	0.0044	0.0176
SS15000150	7C	Muestra tratada	De laboratorio	0.0053	0.0273
SS15000151	8C	Muestra tratada	De laboratorio	0.0049	0.0168
SS15000152	9C	Muestra tratada	De laboratorio	0.0041	0.0207
SS15000153	10C	Muestra tratada	De laboratorio	0.0056	0.0199
SS15000154	11C	Muestra tratada	De laboratorio	0.0054	0.0191
SS15000155	12C	Muestra tratada	De laboratorio	0.0022	0.0131
SS15000156	13C	Muestra tratada	De laboratorio	0.0045	0.0199
SS15000157	14C	Muestra tratada	De laboratorio	0.0053	0.0166
SS15000158	15C	Muestra tratada	De laboratorio	0.0028	0.0146
SS15000159	16C	Muestra tratada	De laboratorio	0.0052	0.0271
SS15000160	1N	Muestra tratada	De laboratorio	0.0042	0.0224
SS15000161	2N	Muestra tratada	De laboratorio	0.0068	0.0273
SS15000162	3N	Muestra tratada	De laboratorio	0.0063	0.0281
SS15000163	4N	Muestra tratada	De laboratorio	0.0072	0.0271
SS15000164	5N	Muestra tratada	De laboratorio	0.0071	0.0276
SS15000165	6N	Muestra tratada	De laboratorio	0.0075	0.0304
SS15000166	7N	Muestra tratada	De laboratorio	0.0081	0.0286
SS15000167	8N	Muestra tratada	De laboratorio	0.0077	0.0282
SS15000168	9N	Muestra tratada	De laboratorio	0.0061	0.0275
SS15000169	10N	Muestra tratada	De laboratorio	0.0045	0.0256
SS15000170	11N	Muestra tratada	De laboratorio	0.0055	0.0244
SS15000171	12N	Muestra tratada	De laboratorio	0.0073	0.0281
SS15000172	13N	Muestra tratada	De laboratorio	0.0059	0.0283
SS15000173	14N	Muestra tratada	De laboratorio	0.0066	0.0267
SS15000174	15N	Muestra tratada	De laboratorio	0.0044	0.0277
SS15000175	16N	Muestra tratada	De laboratorio	0.0078	0.0279

*Jose Carlos*  
 Director General  
 Laboratorios Analíticos del Sur E.I.R.L.  
 Sisto Vicente Juárez Neira  
 Ing. Químico CIP 15474

(\*) Los métodos indicados no han sido acreditados por el INDECOPI-SNA.  
 <Valor numérico = Límite de detección del método, \*<Valor Numérico = Límite de cuantificación del método.  
 Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Los resultados presentados solo están relacionados a la muestra ensayada.  
 Está terminantemente prohibida la reproducción parcial o total de este documento sin la autorización escrita de LAS. Cualquier enmienda o corrección en el contenido del presente documento lo anula.

Parque Industrial Río Seco C - 1 Cerro Colorado - Arequipa - Perú  
 Teléfono (054) 443294 Fax (054) 444582 www.laboratoriosanaliticosdelsur.com

## Anexo D

### Procedimiento de análisis en el espectrómetro ICP-OES

#### 1. Lista de chequeo inicial:

- Asegurarse de que el equipo este encendido.
- Asegurarse de que el muestreador automático, la computadora, el recirculador de agua y el extractor estén correctamente conectados.
- Abrir la llave del tubo de argón y verificar que el manómetro registre (en la caseta).
- Encender el recirculador de agua, el extractor y el muestreador automático
- Verificar el contenido de la solución de ácido nítrico al 5% en el recipiente de lavado.
- Asegurarse de que el reservorio de drenaje este vacío.
- Asegurarse de que los tubos de la bomba peristáltica estén correctamente asegurados.
- Encender la impresora y computadora.
- Activar la opción *Chemstation software*; aparecerá la ventana *ICP-MSTop*.
- Activar la opción *Instrument control*.
- Activar la opción *Plasma on*.

#### 2. Inicio y sintonización

- Revisar la lista de chequeo de inicio.
- Encender el plasma y calentar el instrumento; activar la opción *ALS* en agua ultrapura.
- Seleccionar *Tune* y activar la opción *Autotune*.

#### 3. Sintonización de Modo *pulso/Analógico (P/A)*

- Aspirar una solución de 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  de todos los analitos y correr el *AUTOTUNE P/A*.
- Archivar el reporte de sintonización.

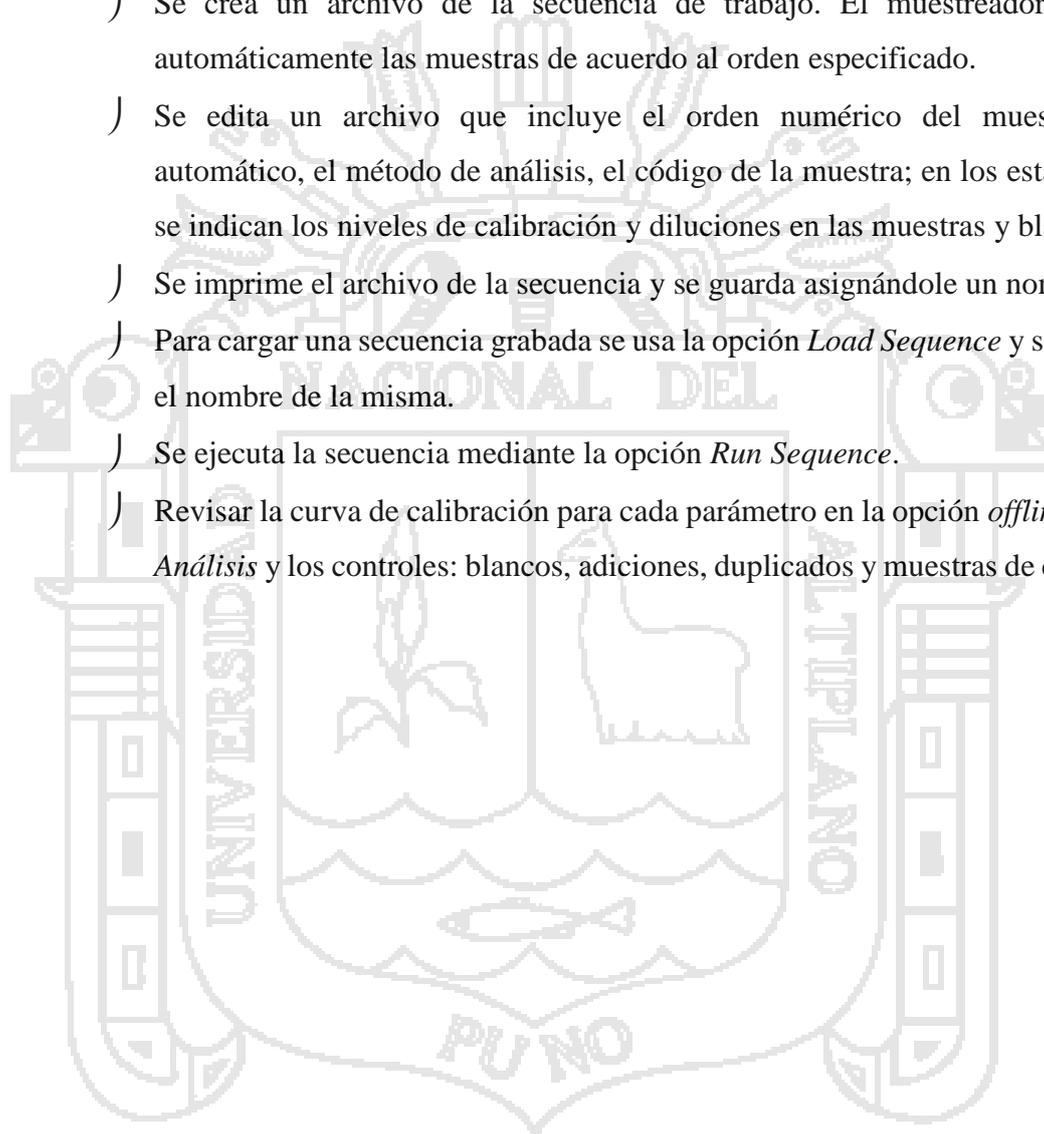
#### 4. Apagado del equipo:

- Activar la opción *ALS* en solución de enjuague; esperar 1 min.
- Activar la opción *Instrument control*.
- Activar la opción *Plasma off*.
- Liberar los tubos peristálticos.

- ) Apagar el recirculador de agua, el extractor y el muestreador automático.
- ) Apagar la computadora.
- ) Cerrar la llave del balón de argón.

#### 5. Análisis de muestras

- ) Cuando se quiere analizar un lote de muestras automáticamente, se usa una secuencia preestablecida.
- ) Se crea un archivo de la secuencia de trabajo. El muestreador aspira automáticamente las muestras de acuerdo al orden especificado.
- ) Se edita un archivo que incluye el orden numérico del muestreador automático, el método de análisis, el código de la muestra; en los estándares se indican los niveles de calibración y diluciones en las muestras y blancos.
- ) Se imprime el archivo de la secuencia y se guarda asignándole un nombre.
- ) Para cargar una secuencia grabada se usa la opción *Load Sequence* y se activa el nombre de la misma.
- ) Se ejecuta la secuencia mediante la opción *Run Sequence*.
- ) Revisar la curva de calibración para cada parámetro en la opción *offline Data Análisis* y los controles: blancos, adiciones, duplicados y muestras de control.



## Anexo E

### Fotografía de las pruebas experimentales



**TOMANDO MUESTRA  
EN EL RIO T'OROQCHA**



**MUESTRA EN EL LABORATORIO  
FIQ**



**EQUIPOS PARA CURVA DE  
NEUTRALIZACIÓN**



**EQUIPO DE PRUEBAS DE  
JARRAS**



**REALIZANDO ENSAYOS DE  
PRECIPITACIÓN**



**COMPARANDO RESULTADOS**

**Con: Na(OH)      Agua de Río      Con: Ca(OH)<sub>2</sub>**



**TOMANDO ALICUOTAS DE LAS  
MUESTRAS TRATADAS**



**MUESTRAS PREPARADAS  
PARA ANALISIS INSTRUMENTAL**