

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **MINIMIZACIÓN DE LOS NIVELES DE SULFATOS EN EL EFLUENTE FINAL DE LA EMPRESA ACUMULADORES TITÁN C.A.**

TUTOR ACADÉMICO: Ing. José Francisco Fernández

TUTOR INDUSTRIAL: Ing. Tommaso Santoro

Ing. José Gregorio Varela

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
por la Br. Tovar F., Hazel B.  
para optar al Título  
de Ingeniero Químico

Caracas, Noviembre 2006

## **MENCIÓN HONORÍFICA**

Caracas, Noviembre de 2006

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Hazel Tovar, titulado:

**“Minimización de los Niveles de Sulfatos en el Efluente Final de la Empresa Acumuladores Titán C.A.”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.

Prof. María E. Rincones  
Jurado

Prof. Wadou Baré  
Jurado

Prof. José Francisco Fernández  
Tutor Académico

*Dedico este Trabajo Especial de Grado  
a mi madre,  
que día a día me acompañó  
desde el cielo,  
dándome la fortaleza y la sabiduría  
para culminar esta gran meta exitosamente.*

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero dar las gracias a Dios y a María Auxiliadora, por darme la fortaleza, el entendimiento y poner siempre ese rayito de luz en mi camino que me guió para poder cumplir esta gran meta.

Le doy gracias al ser más maravilloso, genial, espectacular.... y no alcanzan los adjetivos para definir a mi viejita linda. Gracias por darme la vida, porque levantándote todos los días a las cinco de la mañana a prepararme una arepita y un juguito de naranja, curándome las fiebres, llevándome al colegio, ayudándome a hacer las tareas, regañándome, consintiéndome, abrazándome, etc., te ganaste hoy el título de Ingeniera junto con tu gorda bella. Sé que debes tener una gran fiesta en el cielo y que los ángeles deben estar tocando sus trompetas, para compartir tu felicidad. Te amo mi viejita. Gracias por haber sido y seguir siendo una SÚPER MAMÁ.

Gracias a mi papá, por haberme apoyado siempre, por salir corriendo a buscar el material para que pudiera hacer las tareas, porque eras el único papá que iba a las reuniones de padres en el colegio. Gracias por sentirte orgulloso de mí. Gracias por existir.

Gracias a mi hermana, madrina, segunda madre, Suri, por adoptarme, darme tu apoyo incondicional, estar conmigo en las buenas y en las malas, por hacer que nunca me sintiera sola. Te adoro hermanita. También le doy gracias a mi cuñado, padrino, Valentín, porque me quieres como a una hija y sé que siempre que te necesite con sólo llamarte vas a estar allí y me darás tu apoyo y tu ayuda incondicional. Que Dios te bendiga. Eres lo máximo!!!!

A Deneb, que siempre compartió conmigo mis risas, mis lágrimas, soportó mi mal humor, tuvo una palabra de aliento y un tilito en el momento preciso para que me calmara. Gracias hermanita. Te adoro!!!

Gracias a mis sobrinos, Arisadais, Asael y Daniel, porque son la luz que le da alegría a mi vida; los seres que con su inocencia y su transparente corazón, siempre me regalan un abrazo, una sonrisa, su ayuda, etc. Que Dios los bendiga.

A mi tía Armenia y mi tía Argelia, que son el recuerdo vivo de mi madre, gracias por ser mis soles, por estar siempre allí. A mis primos, Orlando, Tito, Yurith, Yurnelky, Yumar, Maileida y Musiú, gracias por compartir conmigo alegrías y tristezas. A mi abuela Gloria y a mis tías Moraima y María Elena, gracias por darme siempre sus demostraciones de afecto y cariño. A mi tío Julio, gracias por existir!!!

Gracias a las hermanas y profesores del Colegio María Auxiliadora - Altamira, que me enseñaron los principios salesianos, que me permiten ser hoy una ingeniero que conoce los verdaderos valores humanos. En especial a Sor Consuelo, Sor Alba, Sor Evangelista, Sor Constantina y a la profesora Aura de Díaz.

A mi tercera hermana, Mariángel, gracias simplemente por ser tú, por no abandonarme jamás. Jenny, mi brujita, gracias por adoptarme como tu chiquita y estar siempre en el momento que lo necesito. Raiza, gracias por ser mi amiga, por tu apoyo, porque me haz ayudado a crecer. A mis amigos de la facultad de ciencias, Rosmar (lo más bello del universo), Marbeth y Nelson. A mi hermana del alma, Bárbara, gracias por estar a mi lado siempre, por ser mi amiga incondicional, TQM mi tele-adicta!!!. A Mary, gracias por estar conmigo en las buenas y en las malas, por preocuparte siempre por mí. Eres especial negrita!!! Thais, TQM mi niña bella, eres un regalo que Diosito envió a mi vida. Adriana, eres maravillosa, la crema y nata de las amigas, gracias por honrarme con tu amistad. Alejandrito, eres mi consentido, gracias por ser una persona excepcional. Gracias a Jean Carlos Rodríguez, por ser mi amigo durante toda la carrera y especialmente por su apoyo en el desarrollo de mi tesis.

A mis grandes amigos, Nury, Meche, Desiret, Ana, Ángel, Norelys, Jesús (morochito), Joel, Miguel, Migdaly, Ronald, Jorge, José Daniel, María Isabel, Mazaruny, Deborah, Yasmín, María del Mar, Malena, Cherry, Rosbell, Daniela Romero, Daniela Márquez, Johny, Henry, Elda, Gabriela, Lily, Victor Rivero, Jesús Argüello (mi maracuco bello), Mónica, Carlos (el mazucambo), a la Sra. Josefina y a las hermanas Pilar, Ana y Ángeles, porque me apoyaron a lo largo de la carrera y compartieron conmigo risas y lágrimas. Gracias por existir!!!

Gracias!!! A mi madrecita Iraida, por adoptarme y tenerme paciencia. A mi tía Leudith, por darme siempre un abrazo y la palabra con sabiduría. A la flaka, Kisbeth, por transmitirme tu energía positiva. A Milagros, por la risoterapia. Gracias a todas por consentirme y ser tan especiales!!!

Gracias!!! A mi amada UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA, la casa que vence la sombra, patrimonio cultural de la humanidad; por honrarme permitiéndome tener el lujo de decir que soy egresada de la mejor universidad del país; ahora tengo el gran compromiso de seguir dejando tu nombre en alto. A mi querida escuela de Ingeniería Química, por ser mi segundo hogar, a todo su personal obrero, administrativo y profesores. En especial a los profesores, Nelson Maquake, papá Kum, papá Luis García, Salvatore, Berenice, Carlos Morales, Wadou, Olga, José Papa y José Ángel Sorrentino.

Gracias!!! A mi súper tutor, gran amigo, ángel guardián, José Francisco, porque fuiste el bastón que me ayudó a levantarme cuando me caí, porque con tus risas, abrazos, consejos, regaños, halones de oreja, etc., me has ayudado a crecer como profesional y como ser humano. A la profesora María Rincones, porque me brindó un apoyo enormemente valioso durante el desarrollo de mi tesis, gracias por ser más que una excelente profesional, un gran ser humano, con unos sentimientos indescriptiblemente maravillosos. A mi MEGA TUTOR José Gregorio, por darme tu apoyo desde el primer día que me viste en la planta, por interesarte en mi trabajo y estimularme para seguir adelante. “Logramos bajar los sulfis mi panita”

Gracias al Ing. Tommaso Santoro, por haberme honrado permitiéndome desarrollar este trabajo en tan prestigiosa empresa, donde me enriquecí a nivel académico y personal. Gracias a “mis chicos” de Titán, por brindarme su colaboración desde el primer día que estuve en la planta. En especial a mi compañero Romer, por compartir conmigo tu laboratorio. A Luis Palacios, por tu valiosa ayuda, fuiste como un papá. A Ezerdo, eres una nota “Fiera”. A los Ingenieros Epifanio Cerezo, Francisco Pérez e Ysmel Sierra. A Carlitos, y a los señores Ismael y Luis Blanco. Gracias a los chicos de Duncan – Guarenas. En especial al Ing. Morillo, Jhon, Alfonso y Efraín, por hacer que mi trabajo en el laboratorio fuera agradable y acompañado siempre de risas.

A los profesores José Moreno y Fernando Morales, y al TSU Alejandro Mata, gracias por toda la ayuda que me brindaron en el desarrollo de este trabajo.

Gracias! A la Sra. Carla, por haber sido mi madre adoptiva en Maracay, porque hizo que mi estadía fuese agradable y me sintiera como en mi casa, gracias por los cafecitos, las sopitas, las sonrisas, los consejos, los abrazos.... Por ser una persona tan especial. A la Sra. Yudith, a Mary y a toda su familia, por brindarme su apoyo durante mi estadía en Maracay.

Gracias a todas aquellas personas que de una u otra forma contribuyeron en el desarrollo de toda mi carrera y de este trabajo.

Los quiere infinitamente

Hazel (La Peke)

**Tovar F. Hazel B.**

**MINIMIZACIÓN DE LOS NIVELES DE SULFATOS EN EL EFLUENTE  
FINAL DE LA EMPRESA ACUMULADORES TITÁN C.A.**

**Tutor Académico: Prof. José Francisco Fernández. Tutor Industrial: Ing. Tommaso Santoro, Ing. José Gregorio Varela. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2005 183p.**

**Palabras claves:** Sulfatos, ácido sulfúrico, baterías de plomo, residuos industriales, remoción de sulfatos, remoción de metales.

**Resumen:** La gestión ambiental aplicada a cualquier industria tiene como objetivo la utilización eficiente de las materias primas y la minimización de residuos relacionados con el proceso productivo. En el caso específico de Acumuladores Titán, empresa dedicada a la fabricación de acumuladores eléctricos bajo el principio de formación plomo – ácido, el Sistema de Gestión Ambiental ha logrado resultados bastante positivos con las emisiones gaseosas y residuos sólidos; para los efluentes líquidos se ha logrado el control de algunos contaminantes, pero aún se tienen niveles excesivos de sulfatos, sobrepasando de manera desproporcionada los límites establecidos en la normativa ambiental (Decreto 3219 de la Gaceta Oficial de la República de Venezuela N° 5305). En vista de esta problemática, se plantea el desarrollo de este Trabajo Especial de Grado, cuyo objetivo principal es minimizar los niveles de sulfatos en el efluente final de la empresa, bajo un esquema de Producción Limpia.

Este trabajo se dividió en dos etapas. La primera se basó en la delimitación de la situación actual de la planta: para ello se recopiló información bibliográfica y se efectuó una inducción en la planta para adquirir conocimiento sobre el proceso productivo, posteriormente se identificaron las descargas de líquido residual originadas en cada etapa del proceso, las fuentes que la generan, el tipo, modo y frecuencia de las mismas. Seguidamente se elaboró un plan de muestreo, cuya ejecución permitió la medición del caudal del líquido vertido en cada descarga, la determinación del aporte porcentual que tenía cada una de éstas a la planta de tratamiento y la caracterización físico – química del efluente. Por último, se desarrollaron balances de masa que permitieron determinar el aporte porcentual de plomo y sulfato que tiene cada descarga a la planta de tratamiento.

La segunda etapa se basó en elaborar una propuesta de adecuación ambiental; para ello se determinaron una serie de medidas preventivas, con la finalidad de minimizar la concentración de sulfatos en el efluente final y reducir la cantidad de líquido vertido a la planta de tratamiento, se desarrollaron una serie de balances de masa estimando los cambios que se

tendrían en el efluente aplicando dichas propuestas para corroborar el impacto que tendría la implementación de las mismas en el efluente final. Seguidamente, se determinaron las técnicas aplicables para la remoción de sulfatos, tomando como premisa las características del efluente. Una vez seleccionadas las mismas se determinaron los parámetros de operación y se procedió a montar una serie de ensayos a escala de laboratorio. Por último, se desarrolló una matriz de selección, con la cual se determinó la técnica más eficiente aplicable al efluente final de la empresa.

En la primera etapa se determinó la descarga que aporta mayor cantidad de líquido a la planta de tratamiento, siendo ésta generada en el área de las mesas de carga. Los efluentes que contribuyen en mayor proporción a incrementar los niveles de sulfatos en el líquido residual total son generados en las áreas de llenado, baterías industriales y baterías especiales. Las descargas que incrementan los niveles de plomo en el efluente final se encuentran en las áreas de empastado y curado.

En la segunda etapa, se determinó que al implementar las medidas preventivas se reducirían en un 80% los niveles de sulfatos en el efluente y se disminuiría en un 60% la cantidad de líquido vertido a la planta de tratamiento. La técnica seleccionada, aplicable para la remoción de sulfatos fue la neutralización – precipitación, usando como agentes precipitantes cal y cloruro de bario, y como agentes neutralizantes cal y carbonato de sodio. Tomando en cuenta que la concentración de sulfatos en el efluente final fluctúa entre 2000 y 8500 ppm se plantearon 3 escenarios, que estarían dados por distintas concentraciones iniciales de sulfatos en las muestras a tratar al realizar los ensayos a escala de laboratorio: el escenario 1 con 8500 ppm, el escenario 2 con 5000 ppm y el escenario 3 con 2500 ppm. Se realizaron tres tipos de ensayos, en el primero se aplicó a las muestras cal, en el segundo se agregó carbonato de sodio y cloruro de bario, y en el tercero se agregó cal y cloruro de bario.

Al precipitar con cal se determinó que el porcentaje de remoción se incrementaba a medida que aumentaba la concentración inicial de sulfatos, oscilando éste entre 34 y un 70%. Al agregar carbonato de sodio y cloruro de bario se observó que el porcentaje de remoción aumentó a medida que disminuyó la concentración inicial de sulfatos, fluctuando éste entre 43 y 75%. Al añadir cal y cloruro de bario se obtuvo un porcentaje de remoción mayor al 70% en todos los escenarios planteados. Adicionalmente, al aplicar las tres técnicas, se logró precipitar hasta 99% del plomo contenido en las muestras, así mismo, se logró alcanzar un buen porcentaje de remoción para otros metales presentes en la solución.

Finalmente, se determinó que la técnica más eficiente para la remoción de sulfatos es la precipitación con cal y cloruro de bario.

## ÍNDICE GENERAL

<b>CONTENIDO</b>	<b>pág</b>
<b>LISTA DE TABLAS.....</b>	xv
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	xviii
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	1
<b>CAPÍTULO I. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.....</b>	<b>3</b>
I.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	4
I.2. ANTECEDENTES.....	6
I.2.1. DEL PROBLEMA.....	6
I.2.2. DE LA INVESTIGACIÓN.....	9
I.2.2.1. PROCESOS QUÍMICOS.....	9
I.2.2.2. PROCESOS BIOLÓGICOS.....	10
I.2.2.3. PROCESOS TÉRMICOS.....	10
I.2.2.4. PROCESOS QUE EMPLEAN MEMBRANAS Y/O RESINAS.....	11
I.3. OBJETIVOS.....	13
<b>CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>14</b>
II.1. ACUMULADOR PLOMO ÁCIDO.....	15
II.2. ASPECTOS AMBIENTALES DE LA PRODUCCIÓN DE LAS BATERÍAS.....	18
II.3. PRODUCCIÓN LIMPIA.....	21
II.4. TÉCNICAS APLICABLES PARA LA REDUCCIÓN DE SULFATOS.....	22
<b>CAPÍTULO III. METODOLOGÍA.....</b>	<b>24</b>

III.1. DELIMITACIÓN DE LA SITUACIÓN ACTUAL DE LA PLANTA.....	26
III.1.1 CONOCIMIENTO DEL PROCESO PRODUCTIVO.....	26
III.1.2 IDENTIFICACIÓN DE DESCARGAS.....	26
III.1.3. IDENTIFICACIÓN DEL TIPO DE DESCARGA, MODO Y FRECUENCIA DE VERTIDOS.....	27
III.1.4. PLAN DE MUESTREO.....	27
III.1.5. MEDICIÓN DE CAUDALES.....	28
III.1.6. CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS.....	30
III.1.7. DETERMINACIÓN DEL APORTE DE LOS CONTAMINANTES QUE EXCEDEN LOS LÍMITES ESTABLECIDOS EN LA NORMATIVA AMBIENTAL.....	36
III.2. ELABORACIÓN DE UNA PROPUESTA DE ADECUACIÓN AMBIENTAL.....	37
III.2.1. MEDIDAS DE PREVENCIÓN REDUCCIÓN PARA DISMINUIR LOS NIVELES DE SULFATOS EN LA FUENTE.....	37
III.2.2. MEDIDAS DE CONTROL DE LOS NIVELES DE SULFATOS EN EL EFLUENTE – SELECCIÓN DE TÉCNICAS DE REMOCIÓN.....	38
III.2.3. MONTAJE EXPERIMENTAL.....	38
III.2.4. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE OPERACIÓN.....	40
III.2.5. PRUEBAS DE REMOCIÓN.....	44
III.2.6. SELECCIÓN FINAL DE LA TÉCNICA DE PRECIPITACIÓN MÁS EFICIENTE.....	48

---

---

<b>CAPÍTULO IV: DELIMITACIÓN DE LA SITUACIÓN ACTUAL DE LA PLANTA.....</b>	<b>50</b>
IV.1. PROCESO PRODUCTIVO.....	51
IV.1.1. BATERÍAS AUTOMOTRICES.....	51
IV.1.2. BATERÍAS ESPECIALES.....	57
IV.1.3. BATERÍAS INDUSTRIALES.....	59
IV.1.4. DEVOLUCIONES.....	60
IV.2. IDENTIFICACIÓN DE DESCARGAR Y FUENTES GENERADORAS DE EFLUENTES.....	61
IV.2.1. BATERÍAS AUTOMOTRICES.....	61
IV.2.2. BATERÍAS ESPECIALES.....	66
IV.2.3. BATERÍAS INDUSTRIALES.....	68
IV.2.6. DEVOLUCIONES.....	70
IV.3. IDENTIFICACIÓN DEL TIPO DE DESCARGA, EL MODO Y LA FRECUENCIA DE VERTIDO.....	73
IV.4. ELABORACIÓN DEL PLAN DE MUESTREO.....	75
IV.5. MEDICIÓN DE CAUDALES.....	77
IV.6. CARACTERIZACIÓN DE DESCARGAS.....	80
IV.7. DETERMINACIÓN DEL APOORTE DE AQUELLOS CONTAMINANTES QUE NO CUMPLEN CON LA NORMATIVA AMBIENTAL.....	86
<b>CAPÍTULO V: ELABORACIÓN DE UNA PROPUESTA DE ADECUACIÓN AMBIENTAL.....</b>	<b>94</b>
V.I. MEDIDAS DE PREVENCIÓN PARA DISMINUIR LOS NIVELES DE SULFATOS EN LA FUENTE.....	95
V.2. SELECCIÓN DE TÉCNICAS DE REMOCIÓN DE SULFATOS.....	99
V.2.1 SELECCIÓN PRELIMINAR DE TÉCNICAS.....	99
V.2.1 SELECCIÓN DEL AGENTE PRECIPITANTE.....	99

V.3. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE OPERACIÓN....	101
V.3.1. PRECIPITACIÓN CON CAL.....	101
V.3.1.1. CONCENTRACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE CAL APLICADA.....	101
V.3.1.2 SELECCIÓN DEL RANGO DE pH.....	102
V.3.2. PRECIPITACIÓN CON CARBONATO DE SODIO Y CLORURO DE BARIO.....	102
V.3.2.1. CONCENTRACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE CARBONATO DE SODIO APLICADA.....	103
V.3.2.2 DOSIFICACIÓN DE CLORURO DE BARIO.....	104
V.3.3.3 SELECCIÓN DEL RANGO DE pH.....	105
V.4. TÉCNICAS DE REMOCIÓN.....	105
V.4.1. PRECIPITACIÓN CON CAL.....	106
V.4.2. PRECIPITACIÓN CON CARBONATO DE SODIO Y CLORURO DE BARIO.....	121
V. 4.3. PRECIPITACIÓN CON CAL Y CLORURO DE BARIO...	137
V.5. SELECCIÓN DE LA TÉCNICA DE PRECIPITACIÓN MÁS EFICIENTE.....	151
<b>CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES.....</b>	<b>155</b>
VI.1. DELIMITACIÓN DE LA SITUACIÓN ACTUAL DE LA PLANTA.....	156
VI.2. ELABORACIÓN DE UNA PROPUESTA DE ADECUACIÓN AMBIENTAL.....	158
<b>CAPÍTULO VII. RECOMENDACIONES.....</b>	<b>161</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>163</b>
<b>APÉNDICES.....</b>	<b>169</b>

IX.1. VOLUMEN DE LODO GENERADO EN LOS ENSAYOS.....	170
IX.2. EFECTO DEL pH SOBRE LA REMOCIÓN DE METALES ..	175

## LISTA DE TABLAS

	<b>pág</b>
Tabla 2.1: Efecto de las impurezas sobre las placas.....	19
Tabla 2.2: Características de las técnicas aplicadas para la remoción de sulfatos.....	23
Tabla 3.1: Plan de trabajo.....	25
Tabla 3.2: Métodos analíticos empleados en la caracterización.....	31
Tabla 4.1: Identificación de descargas.....	74
Tabla 4.2: Plan de muestreo.....	76
Tabla 4.3: Determinación de caudales.....	78
Tabla 4.4: Parámetros físicos.....	80
Tabla 4.5: Parámetros físico –químicos.....	82
Tabla 4.6: Concentración de metales.....	85
Tabla 4.7: Normativa ambiental.....	86
Tabla 4.8: Aporte de sulfatos al efluente final.....	88
Tabla 4.9: Aporte de plomo al efluente final.....	93
Tabla 5.1: Estimación de niveles de sulfatos implementando mejoras.....	98
Tabla 5.2: Comparación de criterios en las técnicas aplicables para la remoción de sulfatos.....	100
Tabla 5.3: Parámetros analizados a la solución de cal.....	102
Tabla 5.4: Parámetros analizados a la solución de carbonato de sodio.....	104
Tabla 5.5: Selección de la dosificación de cloruro de bario aplicada a 100 ml de muestra.....	104
Tabla 5.6: Comportamiento de metales - <i>precipitación con cal – escenario 1</i> .....	111
Tabla 5.7: Comportamiento de metales - <i>precipitación con cal – escenario 2</i> .....	115
Tabla 5.8: Comportamiento de metales - <i>precipitación con cal – escenario 3</i> .....	119

Tabla 5.9: Análisis de costos – <i>precipitación con cal</i> .....	120
Tabla 5.10: Comportamiento de metales - <i>precipitación con carbonato de sodio y cloruro de bario – escenario 1</i> .....	125
Tabla 5.11: Comportamiento de metales - <i>precipitación con carbonato de sodio y cloruro de bario – escenario 2</i> .....	129
Tabla 5.12: Comportamiento de metales - <i>precipitación con carbonato de sodio y cloruro de bario – escenario 3</i> .....	134
Tabla 5.13: Análisis de costos – <i>precipitación con carbonato de sodio y cloruro de bario</i> .....	135
Tabla 5.14: Comportamiento de metales - <i>precipitación con cal y cloruro de bario – escenario 1</i> .....	140
Tabla 5.15: Comportamiento de metales - <i>precipitación con cal y cloruro de bario – escenario 2</i> .....	145
Tabla 5.16: Comportamiento de metales - <i>precipitación con cal y cloruro de bario – escenario 3</i> .....	149
Tabla 5.17: Análisis de costos – <i>precipitación con cal y cloruro de bario</i> .....	150
Tabla 5.18: Cuadro comparativo entre técnicas.....	152
Tabla 5.19: Criterios de evaluación de la matriz de selección.....	153
Tabla 5.20: Matriz de selección de la técnica más eficiente.....	154
Tabla 9.1: Efecto del pH sobre la remoción de metales – <i>precipitación con cal – escenario 1</i> .....	175
Tabla 9.2: Efecto del pH sobre la remoción de metales – <i>precipitación con cal – escenario 2</i> .....	176
Tabla 9.3: Efecto del pH sobre la remoción de metales – <i>precipitación con cal – escenario 3</i> .....	177
Tabla 9.4: Efecto del pH sobre la remoción de metales – <i>precipitación con carbonato de sodio y cloruro de bario – escenario 1</i> .....	178
Tabla 9.5: Efecto del pH sobre la remoción de metales – <i>precipitación con carbonato de sodio y cloruro de bario – escenario 2</i> .....	179

Tabla 9.6: Efecto del pH sobre la remoción de metales – <i>precipitación con carbonato de sodio y cloruro de bario – escenario 3.....</i>	180
Tabla 9.7: Efecto del pH sobre la remoción de metales – <i>precipitación con cal y cloruro de bario – escenario 1.....</i>	181
Tabla 9.8: Efecto del pH sobre la remoción de metales – <i>precipitación con cal y cloruro de bario – escenario 2.....</i>	182
Tabla 9.9: Efecto del pH sobre la remoción de metales – <i>precipitación con cal y cloruro de bario – escenario 3.....</i>	183

**LISTA DE FIGURAS**

	<b>pág</b>
Figura 2.1: Acumulador Plomo – Ácido.....	16
Figura 3.1: Montaje de ensayos de precipitación química.....	39
Figura 4.1 Diagrama de bloques del proceso de elaboración de baterías automotrices.....	52
Figura 4.2: Diagrama de bloques del proceso de elaboración de baterías especiales.....	57
Figura 4.3: Diagrama de bloques del proceso de elaboración de baterías industriales.....	59
Figura 4.4: Diagrama de bloques del área de devoluciones.....	64
Figura 4.5: Generación de efluente en las áreas de fabricación de rejillas y ensamblaje de la batería cruda.....	62
Figura 4.6: Contenedores del efluente del área – <i>empastado</i> .....	63
Figura 4.7: Sistema de succión de agua en los contenedores – <i>empastado</i> .....	63
Figura 4.8: Generación del efluente del área de empastado.....	64
Figura 4.9: Lavado de pisos – <i>acabado final</i> .....	65
Figura 4.10: Derrame de ácido al piso en la máquina llenadora – <i>acabado final</i> .....	65
Figura 4.11: Generación de efluente en el área de acabado final.....	67
Figura 4.12: Tinajas de carga seca – <i>baterías especiales</i> .....	68
Figura 4.13: Tinajas de lavado de placas – <i>baterías especiales</i> .....	68
Figura 4.14: Generación del efluente en el área de fabricación de baterías especiales.....	69
Figura 4.15: Fosa contenedora del área – <i>baterías industriales</i> .....	70
Figura 4.16: Llenado manual de baterías industriales.....	70
Figura 4.17: Generación del efluente en el área de fabricación de baterías industriales.....	71
Figura 4.18: Sistema de almacenamiento de ácido en el área – <i>devoluciones</i> .....	72

Figura 4.19: Tubería por donde es vertido el efluente generado – <i>devoluciones</i> .....	72
Figura 4.20: Generación del efluente en el área de devoluciones.....	72
Figura 4.21: Canal donde son vertidas todas las descargas.....	73
Figura 4.22: Fosa contenedora del efluente final.....	73
Figura 4.23: Aporte porcentual de efluentes.....	79
Figura 4.24: Concentración de sulfatos en cada descarga de líquido.....	89
Figura 4.25: Concentración de plomo en cada descarga de líquido.....	92
Figura 5.1: Evaluación del rango de pH en las pruebas de precipitación con cal.....	103
Figura 5.2: Evaluación del rango de pH en las pruebas de precipitación con carbonato de sodio y cloruro de bario.....	106
Figura 5.3: Efecto del tiempo en la remoción de sulfatos – <i>Precipitación con cal – escenario 1</i> .....	107
Figura 5.4: Efecto del pH sobre la precipitación de sulfatos y el volumen de lodo generado - <i>Precipitación con cal – escenario 1</i> ...	108
Figura 5.5: Efecto del pH sobre la remoción de plomo - <i>Precipitación con cal – escenario 1</i> .....	110
Figura 5.6: Efecto del tiempo en la remoción de sulfatos – <i>Precipitación con cal – escenario 2</i> .....	112
Figura 5.7: Efecto del pH sobre la precipitación de sulfatos y el volumen de lodo generado - <i>Precipitación con cal – escenario 2</i> ...	113
Figura 5.8: Efecto del pH sobre la remoción de plomo - <i>Precipitación con cal – escenario 2</i> .....	114
Figura 5.9: Efecto del tiempo en la remoción de sulfatos – <i>Precipitación con cal – escenario 3</i> .....	116
Figura 5.10: Efecto del pH sobre la precipitación de sulfatos y el volumen de lodo generado - <i>Precipitación con cal – escenario 3</i> ...	117
Figura 5.11: Efecto del pH sobre la remoción de plomo - <i>Precipitación con cal – escenario 3</i> .....	118

Figura 5.12: Efecto del tiempo en la remoción de sulfatos – <i>precipitación con carbonato de sodio y cloruro de bario – escenario1</i> .....	122
Figura 5.13: Efecto del pH sobre la precipitación de sulfatos y el volumen de lodo generado - <i>precipitación con carbonato de sodio y cloruro de bario – escenario 1</i> .....	123
Figura 5.14: Efecto del pH sobre la remoción de plomo - <i>precipitación con carbonato de sodio y cloruro de bario – escenario1</i> .....	124
Figura 5.15: Efecto del tiempo en la remoción de sulfatos – <i>precipitación con carbonato de sodio y cloruro de bario – escenario2</i> .....	126
Figura 5.16: Efecto del pH sobre la precipitación de sulfatos y el volumen de lodo generado - <i>precipitación con carbonato de sodio y cloruro de bario – escenario 2</i> .....	127
Figura 5.17: Efecto del pH sobre la remoción de plomo - <i>precipitación con carbonato de sodio y cloruro de bario – escenario2</i> .....	129
Figura 5.18: Efecto del tiempo en la remoción de sulfatos – <i>precipitación con carbonato de sodio y cloruro de bario – escenario3</i> .....	131
Figura 5.19: Efecto del pH sobre la precipitación de sulfatos y el volumen de lodo generado - <i>precipitación con carbonato de sodio y cloruro de bario – escenario 3</i> .....	132
Figura 5.20: Efecto del pH sobre la remoción de plomo - <i>precipitación con carbonato de sodio y cloruro de bario – escenario3</i> .....	133
Figura 5.21: Efecto del tiempo en la remoción de sulfatos – <i>precipitación con cal y cloruro de bario – escenario1</i> .....	137

Figura 5.22: Efecto del pH sobre la precipitación de sulfatos y el volumen de lodo generado - <i>precipitación con cal y cloruro de bario - escenario 1</i> .....	138
Figura 5.23: Efecto del pH sobre la remoción de plomo - <i>precipitación con cal y cloruro de bario – escenario 1</i> .....	139
Figura 5.24: Efecto del tiempo en la remoción de sulfatos – <i>precipitación con cal y cloruro de bario – escenario 2</i> .....	141
Figura 5.25: Efecto del pH sobre la precipitación de sulfatos y el volumen de lodo generado - <i>precipitación con cal y cloruro de bario – escenario 2</i> .....	142
Figura 5.26: Efecto del pH sobre la remoción de plomo - <i>precipitación con cal y cloruro de bario – escenario 2</i> .....	144
Figura 5.27: Efecto del tiempo en la remoción de sulfatos – <i>precipitación con cal y cloruro de bario – escenario 3</i> .....	146
Figura 5.28: Efecto del pH sobre la precipitación de sulfatos y el volumen de lodo generado - <i>precipitación con cal y cloruro de bario – escenario 2</i> .....	147
Figura 5.29: Efecto del pH sobre la remoción de plomo - <i>precipitación con cal y cloruro de bario – escenario 2</i> .....	148
Figura 9.1: Efecto del pH sobre el volumen de lodo generado – <i>precipitación con cal – escenario 1</i> .....	170
Figura 9.2: Efecto del pH sobre el volumen de lodo generado – <i>precipitación con cal – escenario 2</i> .....	170
Figura 9.3: Efecto del pH sobre el volumen de lodo generado – <i>precipitación con cal – escenario 3</i> .....	171
Figura 9.4: Efecto del pH sobre el volumen de lodo generado – <i>precipitación con carbonato de sodio y cloruro de bario – escenario 1</i> .....	171
Figura 9.5: Efecto del pH sobre el volumen de lodo generado – <i>precipitación con carbonato de sodio y cloruro de bario – escenario 2</i> .....	172

Figura 9.6: Efecto del pH sobre el volumen de lodo generado – <i>precipitación con carbonato de sodio y cloruro de bario – escenario 3.....</i>	172
Figura 9.7: Efecto del pH sobre el volumen de lodo generado – <i>precipitación con cal y cloruro de bario – escenario 1.....</i>	173
Figura 9.8: Efecto del pH sobre el volumen de lodo generado – <i>precipitación con cal y cloruro de bario – escenario 2.....</i>	173
Figura 9.9: Efecto del pH sobre el volumen de lodo generado – <i>precipitación con cal y cloruro de bario – escenario 3.....</i>	174

## INTRODUCCIÓN

Todo proceso productivo a nivel industrial no es perfecto: la elaboración de las baterías plomo ácido no escapa a esta realidad, por lo que existe una generación de residuos en las líneas productivas que de alguna manera pueden impactar desfavorablemente el medio ambiente, como es el caso de los efluentes líquidos que contienen plomo, sulfatos, sólidos totales, entre otros contaminantes.

El control de la contaminación ha evolucionado en los últimos años en cuatro etapas: primero ignorando el problema, segundo diluyendo los efluentes, tercero aplicando un tratamiento a los mismos, y el más reciente, aplicando el concepto de Producción Limpia, que tiene como objetivo la utilización eficiente de las materias primas y la reducción de emisiones y descargas en la fuente misma.

En este Trabajo Especial de Grado se plantea el objetivo de minimizar la concentración de los niveles de sulfatos en el efluente final de una fábrica de baterías plomo – ácido, específicamente, Acumuladores Titán C.A., trabajando bajo un esquema de Producción Limpia, el cual se presenta en siete capítulos.

En el capítulo I se presentan los estudios previos en los cuales se basó este trabajo, se profundiza el planteamiento del problema y se nombran los objetivos que deben ser alcanzados en el desarrollo del mismo.

En el capítulo II, se presentan los basamentos teóricos en los que se apoya este estudio, describiendo el proceso de elaboración de un acumulador plomo – ácido, las técnicas aplicables para la remoción de sulfatos de un efluente y el trabajo bajo un esquema de Producción Limpia.

En el capítulo III, se presenta la metodología empleada para desarrollar cada actividad programada con la finalidad de llevar a cabo los objetivos planteados en esta investigación.

En el capítulo IV se delimita la situación actual de la planta, identificando las descargas y las fuentes que las generan, y presentando los resultados obtenidos al realizar la medición de caudales, caracterización de muestras y desarrollo de balances de masa para determinar el aporte de cada contaminante al líquido residual.

En el capítulo V, se determinan las medidas preventivas que minimizarían los niveles de sulfatos en el efluente y se presentan los resultados obtenidos al evaluar una serie de técnicas a escala de laboratorio; por último, se selecciona la técnica de remoción más eficiente.

Finalmente en los capítulos VI y VII se presentan las conclusiones y recomendaciones que son producto de este estudio.

Es importante destacar que en el desarrollo de este trabajo se logró minimizar considerablemente la concentración de sulfatos en el efluente final de Acumuladores Titán, sin embargo, no se alcanzaron los límites establecidos en la normativa ambiental. Adicionalmente se logró una excelente remoción del plomo y otros metales que son contaminantes críticos del líquido residual.

La metodología empleada se basó en los métodos estándar para el análisis de aguas y aguas residuales (APHA, 1998) y en los parámetros establecidos en la bibliografía para minimizar desechos industriales trabajando bajo un esquema de Producción Limpia.

**CAPÍTULO I**  
**FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN**

## I.1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

Acumuladores Titán C.A., empresa dedicada a la fabricación de acumuladores eléctricos bajo el principio de formación plomo – ácido, ha establecido, documentado y adecuado su Sistema de Gestión Ambiental (SGA) con el objeto de asegurar la conformidad de sus procesos y actividades con los requisitos y expectativas establecidos en la norma ISO 14000 y en las regulaciones legales y decretos vigentes. El SGA determina aspectos ambientales asociados con emisiones al aire, descargas de agua, manejo de desechos, contaminación del suelo, uso de materia prima y recursos naturales, bajo condiciones de operación en situaciones normales, parada, arranque y posibles emergencias.

Acumuladores Titán C.A. planifica y realiza auditorías para verificar la adecuación, actualización y eficiencia del SGA y éste a su vez establece un programa que contempla la revisión, modificación y/o actualización de aquellas situaciones que no cumplan con lo establecido en la norma ISO 14000. La Gerencia de Calidad de Acumuladores Titán tiene la responsabilidad de planificar, identificar, organizar los recursos humanos y materiales necesarios y proveer los implementos requeridos para la ejecución de nuevos proyectos que tengan como objetivo la minimización de los impactos ambientales.

El SGA ha establecido propuestas hacia la minimización de residuos relacionados con desechos en el proceso productivo, logrando resultados bastantes positivos con las emisiones gaseosas y residuos sólidos. Para los efluentes líquidos se ha logrado el control de algunos contaminantes, pero aún se tienen niveles excesivos de sulfatos, sobrepasando de manera desproporcionada las concentraciones máximas permisibles en los vertidos arrojados a cuerpos de agua, en este caso, el Lago de Valencia. La normativa específica que aplica en este caso es el Decreto No. 3219 de la Gaceta Oficial de la República de Venezuela No. 5212.

En vista de esta problemática, en el año 2001 Acumuladores Titán realizó un programa de adecuación de la planta de tratamiento de efluentes líquidos. Entre los puntos planteados en este programa, se encontraban:

- Diseño y construcción de un sistema de reutilización del agua tratada. Este proyecto comprendía la ejecución de una obra de ingeniería destinada a eliminar completa y definitivamente los efluentes líquidos de la planta a través de la reutilización de los mismos
- Adquisición de tanques para el almacenamiento de aguas tratadas.
- Adquisición de un equipo de tratamiento de efluentes líquidos (con tecnología de ósmosis inversa).
- Eliminación de los efluentes líquidos vertidos a las fuentes cloacales.

Este programa de adecuación ambiental nunca se ejecutó. Actualmente Acumuladores Titán C.A. ha retomado las ideas planteadas en el año 2001, y enfoca su proyecto en minimizar los niveles de sulfatos y sólidos totales, teniendo como objetivo que el efluente cumpla con las condiciones requeridas para que se pueda implementar esta propuesta.

En la actualidad, Acumuladores Titán descarga semanalmente al canal donde son vertidos todos los efluentes de la planta aproximadamente 700 litros de ácido sulfúrico con densidad de 1230 g/l proveniente del área de devoluciones y 7500 litros de agua acidificada derivada de las tanquillas de las áreas de baterías industriales, baterías especiales y llenado, de las fugas generadas en las mesas de carga y del ácido contaminado proveniente de la carga de baterías industriales y especiales; siendo esto fuente generadora de dos problemas, el desperdicio de un efluente que puede disminuir la cantidad de materia prima requerida en el proceso de producción de las baterías y la contaminación del Lago de Valencia a través del incremento de la eutrofización generada por los niveles

excesivos de sulfato que contiene el efluente arrojado a este cuerpo de agua.

En vista de los niveles excesivos en concentración de sulfatos que presentan las descargas de aguas servidas de Acumuladores Titán y buscando la puesta en marcha del programa de adecuación ambiental se plantea este Trabajo Especial de Grado, cuyo objetivo es minimizar los niveles de sulfatos en el efluente de la empresa.

## **I.2.- ANTECEDENTES.**

Este Trabajo Especial de Grado se apoya en estudios realizados anteriormente por la empresa e investigadores independientes, orientados hacia la recuperación de ácido sulfúrico y remoción de sulfatos en aguas residuales industriales.

### **I.2.1.- DEL PROBLEMA.**

En el Decreto No. 3219 de la Gaceta Oficial de la República de Venezuela se establece que la concentración de sulfatos arrojada a un cuerpo de agua ubicado en la cuenca del Lago de Valencia no debe exceder los 400 ppm. El SGA de Acumuladores Titán ha examinado diversas alternativas para el tratamiento de los efluentes líquidos de la empresa con la finalidad de alcanzar las concentraciones permitidas por la normativa, las cuales se presentan en esta sección.

En 1998, Ambioconsult C.A. planteó una Propuesta de Ingeniería Básica y de Detalles del Sistema de Tratamiento de Efluentes Residuales. El método propuesto consistía en la precipitación de algunos metales con hidróxido de sodio, seguido de la sedimentación de los lodos generados y posteriormente el paso del lodo a través de un filtro prensa. Finalmente, la torta generada, sería dispuesta en tambores debido al contenido de

metales presentes en ella y el líquido percolado sería recirculado al precipitador.

Si, una vez aplicado este método, el efluente contenía una elevada concentración de sulfatos y sólidos disueltos, se le aplicaría un tratamiento a través de un tanque de secado u ósmosis inversa. Para que este método resulte eficiente se debe tener un efluente de alta calidad, ya que el material coloidal provoca deterioros en la membrana, y se debe tener un pH entre 4,0 y 7,5 para evitar incrustaciones carbonatadas. Esta propuesta fue descartada porque su implementación, tanto en instalación como mantenimiento, era muy costosa, razón por la cual se acordó seguir evaluando alternativas viables de desarrollo.

En el mismo año se implementó una propuesta de riego con el efluente neutralizado: el agua era utilizada para regar un área que contenía una plantación conocida como “pachulí” (Vetiveria zizanioides) y césped. El contenido de sulfatos y sólidos totales en el agua daban vida a esta plantación. Esta alternativa duró poco tiempo operativa, debido a las obstrucciones causadas en las tuberías por la presencia de sulfatos y sólidos en el agua, sumado a la desaparición absoluta del área de riego por la necesidad de la planta de incrementar su infraestructura (Titán, 2004).

En el año 2002, Consultaguas instaló una planta de tratamiento químico y biológico a escala piloto con la finalidad de minimizar la cantidad de sulfatos presentes en el efluente neutralizado. El sistema operó en la forma facultativa mixta anóxica – anaeróbica. La actividad biológica se controló mediante un indicador orgánico nutriente (cobalamina). El tratamiento químico se hizo con floculantes polímeros, constituidos principalmente por mucílagos secuestrantes de sulfatos. Con esta propuesta a escala piloto, se alcanzaba una remoción de sulfatos de 80%,

pero no operó adecuadamente al llevarla a escala industrial, es decir, alimentando el caudal manejado en la empresa.

En el año 2005, Rodríguez realizó una evaluación de la calidad del efluente de Acumuladores Titán obteniendo una concentración aproximada de sulfatos de 7000 ppm, valor que sobrepasa de forma excesiva el límite previsto por la ley. Se dedujo que las corrientes que contribuyen en forma significativa a la concentración de sulfatos en el efluente final están constituidas mayoritariamente por ácido sulfúrico diluido. Entre las conclusiones y recomendaciones de este trabajo se encuentran:

- a) Establecer el retiro absoluto de algunas corrientes ácidas vertidas a la planta de tratamiento, con la finalidad de disminuir las concentraciones de sulfatos en el efluente final.
- b) La recuperación del ácido y la inserción del mismo en las líneas productivas, que representa una disminución de residuos en la fuente y ahorro sustancial en cuanto a materia prima.

En Fundición del Centro, empresa perteneciente al grupo Duncan, ubicada en Turmero, (Edo. Aragua), actualmente está en período de prueba la recuperación de sulfato de sodio transfiriendo calor al efluente, manejando todos los equipos a escala piloto. Se recibe una mezcla de lodo rico en plomo y ácido, el lodo sedimenta y se separa del ácido, este ácido es insertado en unos tanques donde se neutraliza con carbonato de sodio, formándose así sulfato de sodio, el efluente rico en sulfato de sodio se bombea a una piscina que es calentada con una llama, llevando el líquido a una temperatura entre 80 y 90°C para provocar agitación, cuando se tiene una densidad de 1,30 g/l, se pasa el líquido a unas piscinas que se encuentran a temperatura ambiente donde el sulfato precipita en forma de cristales, luego se pasan los cristales a unas mallas a temperatura ambiente, donde se secan y se van desboronando hasta quedar en granos muy pequeños.

## I.2.2.- DE LA INVESTIGACIÓN.

A continuación se presenta una breve descripción de diversos estudios realizados sobre la recuperación de ácido sulfúrico contaminado y la remoción de sulfatos de aguas residuales industriales. En la mayoría de estos estudios no se ha trabajado con efluentes de fábricas de baterías, sin embargo, las muestras tratadas tienen los mismos contaminantes que poseen el ácido y las aguas servidas en la industria de los acumuladores; por lo tanto estas investigaciones son consideradas como una base en la que puede apoyarse este Trabajo Especial de Grado.

### I.2.2.1.- Procesos químicos

Kabdasli (1995) aplicó la precipitación química para remover sulfatos del efluente de la industria textil. La técnica se llevó a cabo en dos pasos, el primero fue la oxidación del sulfuro que es el contaminante que se vierte directamente al efluente y la transformación de éste en sulfato, a continuación se aplicó la precipitación del sulfato empleando tres metales: el calcio, el bario y el plomo. Con el calcio se logró una remoción del 30%, con el bario y con el plomo se logró una remoción prácticamente completa del sulfato.

Gottliebsen (2000) aplicó un proceso, basado en la extracción líquida, para recuperar selectivamente hasta el 90% del ácido sulfúrico originado de las plantas de proceso del cobre. El sistema de extracción implicó el uso de una amina terciaria alifática con cadena larga ramificada tris(2-etilhexil)amina (TEHA) como el extractante, Shellsol 2046 como el diluyente y octanol como modificante, con la finalidad de reducir las concentraciones de ácido desde 180 g/l hasta sólo 18 g/l. El ácido es recuperado como una corriente ácida acuosa, cuya concentración puede alcanzar hasta 130 g/l.

### I.2.2.2.- Procesos biológicos

Silva (2002) empleó un reactor anaerobio con caudal de alimentación fijo para remover sulfatos de aguas residuales. El reactor se construyó a escala piloto con una capacidad de 94,2 litros y fue llenado con cubos de poliuretano de 1 cm<sup>3</sup>. La alimentación al reactor era el efluente crudo de una industria química que produce peróxidos orgánicos, tratando concentraciones iniciales de sulfatos, entre 12000 y 35000 ppm. Se logró una remoción de 97%.

Boshoff, Duncan y Rose (2004) aplicaron la remoción de sulfatos a escala piloto por medio de una digestión anaeróbica, en efluentes con una concentración aproximada de estos iones de 1800 ppm, obteniendo una remoción entre 60 y 80%. Adicionalmente observaron que los sulfatos se redujeron a sulfitos obteniéndose concentraciones por encima de los 1500 mg/l. Debido al pH existente en el sistema, sólo pequeñas cantidades de sulfitos lograban formarse como sulfuro de hidrógeno, reduciendo los problemas del olor característico de este compuesto.

Mohan (2005) empleó un reactor batch anaerobio para remover sulfatos de aguas residuales ricas en este compuesto, utilizando distribución microbiana de 45% de bacterias acetogénicas, 41% de bacterias metanogénicas y 14% de bacterias sulfatoreductoras, logrando una reducción de sulfatos del 80% y una remoción de DQO del 78%.

### I.2.2.3.- Procesos térmicos

La empresa Spray-Burning (2005) aplicó un método que consistió en esparcir el efluente ácido en una cámara de combustión a alta temperatura (1700-2000 °F) con pequeñas cantidades de aire en exceso con el fin de oxidar hidrocarburos. El sulfato se transformó en SO<sub>2</sub> y los hidrocarburos en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O; los gases fueron enfriados y secados, y el

SO<sub>2</sub> se recuperó para su posterior uso en la fabricación de ácido sulfúrico nuevamente (Textos Científicos, 2005).

#### I.2.2.4.- Procesos que emplean membranas y/o resinas

Baltazar (1992) recuperó ácido sulfúrico de una corriente rica en sulfato de níquel, que contenía además del níquel, cobre, arsénico y antimonio, aplicando la electrodiálisis. Se tenían concentraciones iniciales de ácido, de 280 g/l y al final del tratamiento lograron disminuir a un rango que oscilaba entre 150 y 180 g/l. Se alcanzaron índices de extracción de ácido entre 170 – 450 g/m<sup>2</sup>h dependiendo de la intensidad de la corriente aplicada, logrando una recuperación del ácido de aproximadamente 80%. También dependiendo de la densidad corriente usada, las necesidades energéticas estuvieron entre 0.4 y 5.2 kW/h.kg.

Pourcelly (1994) empleó un método para la recuperación de ácido sulfúrico combinando el intercambio iónico con la electrodiálisis. Se aplicó un campo eléctrico a las resinas aniónicas, aumentando el número de transporte de los iones sulfatos de 0,85 (sin la aplicación del campo eléctrico) a 1, favoreciendo así la salida de los protones. Se trabajó a una temperatura de 25°C en un rango de concentración del ácido entre 0,1 y 6M, obteniendo una recuperación entre 0,38 y 2,08 moles de ácido por gramo de membrana seca. Se concluyó que la aplicación de este método es más eficiente cuando la resina empleada está formada por grupos básicos fuertes.

Nenov (1997) realizó experimentos a escala de laboratorio para recuperar ácido sulfúrico de soluciones ácidas inútiles que contenían 143,77 mg/l de arsénico, 125 mg/l de cobre, 101 mg/l de hierro y 11,9 g/l de ácido sulfúrico, a través de una resina de intercambio catiónico formada con iones de sodio. Este proceso proporcionó como resultado dos corrientes: agua baja en acidez rica en arsénico y una solución ácida con 15 g/l de

ácido sulfúrico, 10 mg/l de arsénico, 1 mg/l de cobre y 50 mg/l de hierro, lo que permitió su reutilización en la industria.

Mani (1998) empleó la tecnología Aquatech, que consiste en una membrana bipolar para la recuperación de ácidos y bases de corrientes ricas en sales. La sal se convirtió directamente en su ácido y en su base, usando como fuerza impulsora la aplicación de corriente a través de la electrodiálisis. El ácido gastado se neutralizó para precipitar los hidróxidos del metal, obteniendo concentraciones entre 1 y 3 ppm de los diversos metales, entre los cuales se encontraban hierro, cromo, níquel, calcio, magnesio, entre otros; posteriormente el líquido fue filtrado y finalmente pasó por la membrana donde se regeneraron el ácido y la base, logrando una eficiencia entre 95 y 98% respectivamente.

Tanninen (2002) recuperó ácido sulfúrico de soluciones ácidas que contenían sodio y magnesio, con concentraciones iniciales entre 6 y 24 mM aplicando la nanofiltración a través de dos membranas (NF 45 y Desal-5 DK), obteniendo una retención de 97,5% de iones de magnesio y 80% de iones de sodio. Para que los resultados de este método fuesen más eficientes se trabajó con un pH alrededor de 7.

Jeong (2005) planteó la recuperación del ácido sulfúrico de una solución ácida contaminada, con 2000 ppm de hierro y níquel, originada en el proceso de manufactura del diamante, a través de una combinación de resinas aniónicas y catiónicas. Se trabajó con una concentración inicial de ácido en el agua de 4,5 M, y se logró recuperar 4,3 moles de  $H_2SO_4$  por litro de  $H_2O$ , empleando un caudal de 0,26 l/h. Se evaluaron los efectos del caudal, la temperatura de operación y la concentración de los iones de los metales. Se observó que el aumento de temperatura beneficiaba la recuperación y que la variación del caudal no perjudicaba el proceso. Se logró obtener una remoción cerca del 80% del hierro y el níquel contenidos en el ácido.

Aleixandre (2005) empleó la nanofiltración con membranas (Desal DK-2540), en corrientes acuosas ricas en sulfatos originadas por la industria curtiembre española (con concentraciones de sulfatos en el efluente de aproximadamente 2000 ppm), alcanzando un 90% de remoción.

Sin embargo, antes de seleccionar una o varias de estas alternativas es necesario contar con información confiable acerca de las características de los efluentes generados para luego realizar un estudio acorde con la realidad de la empresa, actividades que se tienen previstas en este Trabajo de Grado y que permitirán alcanzar los objetivos que se presentan de inmediato.

### **I.3.- OBJETIVOS**

Una vez planteado el problema y presentados los antecedentes, el objetivo general de este Trabajo Especial de Grado es minimizar la concentración de sulfatos en el efluente final de la empresa Acumuladores Titán C.A., bajo un esquema de Producción Limpia.

Para lograrlo, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Identificar las etapas del proceso que pueden generar residuos líquidos ricos en sulfatos
- Realizar la caracterización físico-química, con miras a definir el aporte de los contaminantes presentes en el efluente final.
- Establecer medidas de reducción y/o control aplicables a cada una de las descargas.
- Evaluar las técnicas aplicables para la recuperación y/o remoción de sulfatos a escala de laboratorio.
- Estimar las características del efluente final una vez aplicadas las técnicas para la remoción de sulfatos.

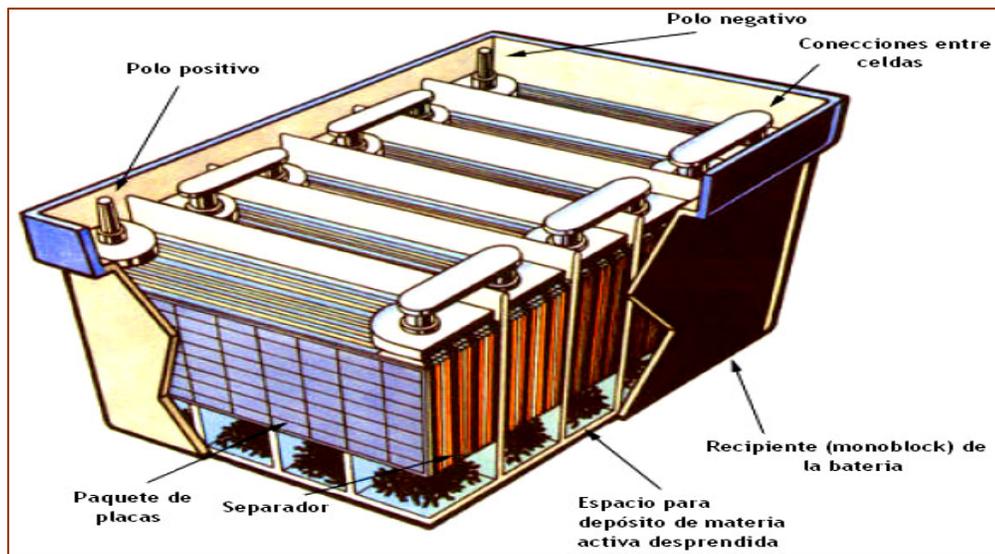
***CAPÍTULO II***  
***MARCO TEÓRICO***

## II.1.- ACUMULADOR PLOMO – ÁCIDO

Una batería es un dispositivo electroquímico, el cual almacena energía en forma química. Cuando se conecta a un circuito eléctrico, la energía química se transforma en energía eléctrica (Grupo Duncan, 2001). Actualmente existen diversos tipos de baterías, entre las cuales se pueden mencionar las de litio, mercurio, níquel – hierro, níquel – cadmio, etc.; sin embargo, pesar del gran esfuerzo realizado en la investigación de diferentes tipos de materiales, las baterías plomo - ácido son insuperables por tener una amplia variedad de aplicaciones. El plomo es abundante y económico, cuyas características lo hacen un material idóneo para la producción de baterías de buena calidad en grandes cantidades.

El acumulador plomo – ácido fue creado por Gaston Plante en 1859. Su técnica se basó en utilizar láminas de plomo sumergidas en ácido sulfúrico como electrodos. Las láminas lograban retener la energía, pero lo más importante fue que al descargarlas y tratar de recargarlas ellas volvían a aceptar la carga.

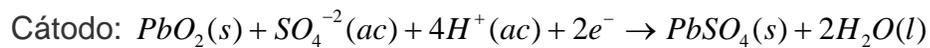
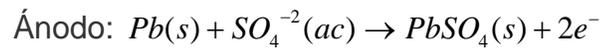
Todas las baterías son similares en su construcción y están compuestas por un número de celdas electroquímicas. Cada una de estas celdas está compuesta de un electrodo positivo y otro negativo, además de un separador. El ánodo de cada celda está compuesto por plomo, el cátodo está hecho de dióxido de plomo,  $PbO_2$ . Los electrodos están sumergidos en ácido sulfúrico, tal como se muestra en la Figura 2.1



FUENTE: Grupo Grylling, (2001)

**Figura 2.1:** Acumulador Plomo – Ácido

Las reacciones del electrodo que tienen lugar durante la descarga son las siguientes:



En términos sencillos el material en el electrodo negativo se oxida y se liberan electrones (reacción anódica). Al mismo tiempo el material en el electrodo positivo se reduce (reacción catódica). Los electrones viajan entre los electrodos por un circuito exterior el cual conecta el polo positivo con el negativo.

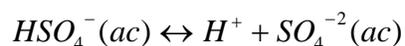
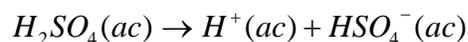
Los tipos de baterías de plomo son:

- **Baterías de arranque o automotrices:** Usadas en vehículos ligeros y pesados, embarcaciones, tractores y vehículos militares.

- **Baterías de tracción:** Empleadas en carretillas elevadoras, sillas de ruedas eléctricas y automóviles eléctricos.
- **Baterías estacionarias:** Utilizadas como fuente de respaldo de energía para sistemas de telecomunicaciones, centrales y subestaciones eléctricas, instalaciones de energía solar, alarmas y sistemas de seguridad.
- **Baterías especiales:** Aplicadas en equipos de seguridad, informática, en aparatos que funcionan a control remoto, en herramientas portátiles, etc. cuyo funcionamiento no puede depender de posibles interrupciones del suministro de energía eléctrica. Aunque su aplicación es similar a la que poseen las baterías estacionarias, se diferencian de éstas en su tiempo de vida que es mucho más corto y en su capacidad de almacenaje de energía que es mucho menor.

Uno de los principales compuestos que forman las baterías plomo – ácido es el ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico es un líquido incoloro, inodoro, denso y viscoso, formado por la absorción del trióxido de azufre ( $SO_3$ ) en ácido sulfúrico diluido, siendo un ácido fuerte, un buen agente deshidratante y agente oxidante moderadamente bueno.

Los sulfatos son formados al disociarse el ácido sulfúrico en agua. A continuación se presentan las reacciones químicas que generan los sulfatos. Solamente el primer protón del ácido sulfúrico queda completamente ionizado en disolución acuosa. El segundo protón se ioniza tan sólo parcialmente:



Por consecuencia, el ácido sulfúrico forma dos series de compuestos: sulfatos y biosulfatos, o sulfatos de hidrógeno (Brown, 1987).

El ácido sulfúrico empleado en la fabricación de las baterías debe cumplir unas especificaciones bastante rigurosas. La presencia de ciertos metales y compuestos inorgánicos son consideradas impurezas, ya que producen excesos en la liberación de hidrógeno y esto causa que haya una disminución en el voltaje generado por la placa (Vinal, 1955). En la Tabla 2.1 se puntualiza el efecto de las impurezas en las placas que conforman el acumulador plomo - ácido.

## II.2.- ASPECTOS AMBIENTALES DE LA PRODUCCIÓN DE BATERÍAS

El proceso de producción de las baterías ocurre básicamente en cuatro etapas: fabricación de rejillas y láminas, empastado y curado, ensamblaje de la batería cruda y acabado final. Todo proceso productivo a nivel industrial no es perfecto, la elaboración de las baterías plomo – ácido no escapa a esta realidad, por lo que existe una generación de residuos en las líneas productivas que de alguna manera pueden impactar desfavorablemente el medio ambiente. (Rodríguez, 2005).

A continuación se describirán brevemente las etapas del proceso productivo, haciendo énfasis en los residuos generados en cada una de ellas:

- 1. Fabricación de rejillas y láminas:** En esta etapa del proceso, se funden las aleaciones de plomo (sus componentes dependen del tipo de batería), y se forman las rejillas a través de máquinas moldeadoras. En esta área se genera un desecho líquido rico en partículas de plomo, producto del lavado de pisos y máquinas.
- 2. Empastado y Curado:** Se le adhiere a las rejillas una pasta compuesta básicamente por óxido de plomo y ácido sulfúrico,

**Tabla 2.1:** Efecto de las impurezas sobre las placas

<b>PLACA</b>	<b>IMPUREZA</b>	<b>EFFECTOS</b>
<b>Positiva</b>	Ácido Acético	Incrementa la cantidad de sulfato de plomo depositado en la placa, originando así la descarga de la misma
	Alcohol Etílico	Produce corrosión
<b>Negativa</b>	Níquel	Reduce la polarización
	Platino	Produce la liberación violenta de hidrógeno
	Cobre / Plata	Producen pérdida de la carga con mayor rapidez
	Bismuto	Forma sulfato de bismuto, aumentando el peso de la placa y reduciendo su eficiencia
	Arsénico / Antimonio	Ocasionan descarga en corto tiempo
	Nitratos	Incrementa el rango de sulfatación de la placa, disminuyendo la carga que debe liberar ésta
<b>Ambas</b>	Hierro	Oxida la placa positiva y reduce la negativa
	Manganeso	Reacciona formando el permanganato ácido ( $\text{HMnO}_4$ ) que destruye los separadores
	Cloruros	Atacan el plomo esponjoso de la placa negativa y el dióxido de plomo de la placa positiva
	Cobalto	Reduce la polarización de las placas positivas y destruye los separadores.
	Amonio	Forma sulfato de amonio, siendo éste un compuesto que descarga las placas

FUENTE: Vinal, (1955)

formando las placas, y posteriormente se pasan éstas a unos hornos para su secado. En esta etapa, se produce lodo de empastado o slurry, causado por la adición de agua al sistema de rodillos (para humedecerlos), este lodo proviene de las máquinas mezcladoras y está compuesto principalmente por ácido sulfúrico y óxido de plomo. El lodo ensucia los equipos de esta área frecuentemente, por lo que también se genera un efluente rico en plomo, como resultado del lavado de pisos y máquinas.

- 3. Ensamblaje de la batería cruda:** Se forman los grupos de placas colocando separadores entre las placas positivas y las negativas, se sueldan los grupos, se le coloca la tapa a la batería, se le colocan los bornes y se realiza una prueba de fuga. En esta área de la planta, se genera un efluente rico en plomo, producto del lavado de pisos y máquinas.
  
- 4. Acabado final:** Se llena la batería con ácido sulfúrico (la densidad del ácido depende del tipo de batería), se carga eléctricamente, se nivela en ácido, se lava la batería, se le hace una prueba de fuga y una prueba de amperaje y finalmente, se le colocan las etiquetas y la garantía. En esta sección de la planta, se origina agua residual debido al lavado de las baterías, los pisos y las máquinas, sin embargo es importante mencionar que puede haber derrames de ácido al llenar las baterías y fugas de agua en las mesas de carga, lo que genera un efluente rico en ácido sulfúrico.

Tomando en cuenta que muchas de las descargas de agua residual poseen un gran porcentaje de ácido sulfúrico, que es uno de los principales compuestos que forman la batería, surge la posibilidad de procesar este

efluente trabajando bajo un esquema de Producción Limpia, cuyos principios serán presentados a continuación.

### II.3.- PRODUCCIÓN LIMPIA

La Producción Limpia es una estrategia de gestión ambiental y empresarial preventiva aplicada a procesos, productos y organización del trabajo. Tiene como objetivo la utilización eficiente de las materias primas, la reducción de emisiones y descargas en la fuente misma, la reducción de riesgos para la salud humana y el medio ambiente, elevando simultáneamente la eficiencia y la rentabilidad de las empresas y, por lo tanto, su competitividad. Por ello, producir limpio se traduce en sustentabilidad, eficiencia y competitividad de la empresa (Fernández, 2003).

El objetivo esencial de una industria es transformar la materia prima en un producto comercializable. La generación de residuos y emisiones durante el proceso productivo puede ser considerada como una pérdida del proceso y un mal aprovechamiento de la materia prima empleada, por lo tanto, representa un costo adicional del proceso productivo. A su vez, la generación de residuos origina impactos económicos importantes asociados a los costos de tratamiento y disposición final de éstos. La Producción Limpia invierte o reorienta la jerarquía de gestión de los contaminantes, considerando las oportunidades de prevención de la contaminación a través de:

- reducción de los residuos en el origen,
- reutilización y reciclado,
- tratamiento o control de la contaminación, y
- disposición final.

Prevenir la contaminación y producir limpio no es un costo sino una inversión rentable en el mediano y largo plazo y, en ciertos casos, en el corto plazo.

Ahora, es apreciado como un elemento clave de la responsabilidad social de la empresa, incidiendo así en una mejor imagen corporativa tanto entre sus competidores como en su mercado de consumo.

#### **II.4.- TECNICAS APLICABLES PARA LA REDUCCIÓN DE SULFATOS**

En Acumuladores Titán se puede plantear la posibilidad de trabajar bajo un esquema de Producción Limpia, a través del diseño de un sistema recolector de ácido en las áreas de llenado y procesando el efluente del resto de las áreas, bien sea para ser reinsertado al proceso o para disminuir los niveles de sulfatos, de modo que puedan ser vertidos al Lago de Valencia cumpliendo con límites estipulados en la normativa vigente.

En la tabla 2.2, se describen las principales características de las técnicas aplicables para la recuperación de ácido y la remoción de sulfatos, de acuerdo a la información presentada en la literatura especializada (Perry, 1992; Romero, 1999; Lenntech, 2005; Wikipedia, 2005; ACS Medioambiente, 2006; Bibliotécnica, 2006; Tecnociencias, 2006).

**Tabla 2.2:** Características de las técnicas aplicadas para la remoción de sulfatos

<b>PRINCIPIO</b>	<b>TÉCNICA</b>	<b>CARACTERÍSTICAS</b>	<b>VENTAJAS</b>	<b>DESVENTAJAS</b>
<b>Químico</b>	Neutralización - Precipitación	Ajuste de pH - Formación de coágulos y de flóculos	Bajo costo Fácil aplicación	Generación de lodo
<b>Biológico</b>	Bacterias sulfato reductoras	Reducción de sulfatos en un medio anaerobio	Bajo costo	Espacio requerido Sensible a variaciones en el efluente
<b>Físico</b>	Intercambio Iónico	Intercambio de un ión de una disolución por otro ión de igual carga	Alta eficiencia Requiere poco espacio Costos moderados	Requiere tratamiento previo Regeneración frecuente de las resinas
	Filtración	Separación de sólidos de moderado tamaño	Bajo costo	Sólo funciona como tratamiento previo a otro método aplicable
	Microfiltración	Separación de compuestos por tamaño y/o carga eléctrica empleando membranas	Bajo costo energético Alta eficiencia	Requiere tratamiento previo Altos costos de inversión y mantenimiento
	Ultrafiltración			
	Nanofiltración			
	Ósmosis Inversa			
Electrodialísis	Migración de iones a través de membranas selectivas a base de polietileno	Bajo costo energético Alta eficiencia	Bajo rendimiento Altos costos de inversión y mantenimiento	
<b>Térmico</b>	Evaporación	Formación de cristales de sulfato de sodio	Recuperación del sulfato de sodio	Altos costos energéticos Requiere espacio amplio Bajo rendimiento

***CAPÍTULO III***  
***METODOLOGÍA***

Este Trabajo Especial de Grado se desarrolló estructurando un plan de trabajo, bajo un esquema de Producción Limpia, que permitió ejecutar cada uno de los objetivos planteados. El trabajo se dividió en dos etapas:

- Delimitación de la situación actual de la planta.
- Elaboración de una propuesta de adecuación ambiental.

En la tabla 3.1 se presentan de forma resumida todas las actividades que se desarrollaron en dicho plan de trabajo.

**Tabla 3.1:** Plan de Trabajo

<b>Etapa</b>	<b>Objetivo</b>	<b>Actividades</b>
Delimitación de la situación actual de la planta	Identificar las etapas del proceso que generan residuos líquidos ricos en sulfatos.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Recopilar información sobre el proceso de producción.</li> <li>• Identificar descargas en cada etapa del proceso.</li> <li>• Identificar el tipo de descarga y el modo y la frecuencia de vertido.</li> </ul>
	Realizar la caracterización físico-química del efluente.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elaboración del plan de muestreo</li> <li>• Medición de caudales.</li> <li>• Caracterización de muestras.</li> <li>• Determinación del aporte de aquellos contaminantes que no cumplan con la normativa ambiental</li> </ul>
Elaboración de una propuesta de adecuación ambiental.	Establecer medidas de reducción y/o control aplicables a cada una de las descargas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Determinación de medidas de prevención para reducir los niveles de sulfatos en la fuente.</li> <li>• Desarrollo de balances de masa.</li> <li>• Selección de técnicas de remoción de sulfatos</li> </ul>
	Evaluar las técnicas aplicables para la remoción de sulfatos a escala de laboratorio.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Realizar el montaje experimental necesario.</li> <li>• Determinación de parámetros de operación.</li> <li>• Montaje de ensayos y realización de pruebas.</li> </ul>
	Estimar las características del efluente final una vez aplicadas las técnicas para la remoción de sulfatos.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Seleccionar la técnica de remoción más eficiente para el escenario planteado en la empresa.</li> </ul>

Para una mejor comprensión de esta metodología, se recomienda leer después de cada punto desarrollado sus respectivos resultados.

### **III.1.- DELIMITACIÓN DE LA SITUACIÓN ACTUAL DE LA PLANTA.**

A continuación se describen los pasos a seguir para cumplir con los objetivos correspondientes a esta primera etapa.

#### **III.1.1.- CONOCIMIENTO DEL PROCESO PRODUCTIVO.**

En primer lugar se estudió en detalle el proceso productivo de los acumuladores plomo – ácido, realizando una recopilación de los manuales y las normativas de la empresa. También se revisó el trabajo de investigación realizado por Rodríguez en el año 2005 y se efectuó una inducción en la planta con el objetivo de verificar si había ocurrido alguna modificación en el proceso productivo; lo que permitió obtener la descripción correspondiente a la elaboración de baterías automotrices, industriales y especiales, así como los diagramas de flujo de cada proceso.

#### **III.1.2.- IDENTIFICACIÓN DE DESCARGAS.**

Posteriormente se empleó un tiempo de dos semanas para identificar las fuentes generadoras de efluentes en cada etapa del proceso productivo y las descargas que son vertidas a la planta de tratamiento, observando las operaciones que generan efluentes líquidos, señalizando las tuberías por las que es vertida el agua residual a la planta de tratamiento y conversando con el personal que labora sobre las distintas actividades realizadas en cada área de la planta que puedan generar desechos líquidos; logrando realizar diagramas de flujo que identifican las descargas de agua residual generadas

en cada etapa del proceso productivo y una descripción detallada de las mismas.

### **III.1.3.- IDENTIFICACIÓN DEL TIPO DE DESCARGA, MODO Y FRECUENCIA DE VERTIDOS.**

En forma paralela a la etapa descrita anteriormente, se identificó el tipo de descarga (continua o discontinua), el modo y la frecuencia con que son vertidas a la planta de tratamiento. Específicamente para las descargas discontinuas se determinó las áreas de la planta que poseen fosas contenedoras de desechos líquidos y se observó cada cuánto tiempo se llenaban y se bombeaba el líquido al canal donde son vertidas todas las descargas; también se requirió de la colaboración de los operadores de la planta, para identificar los desechos líquidos que son bombeados al canal en el momento que se generan y la frecuencia de los mismos; en consecuencia se logró recopilar la información requerida para elaborar un plan de muestreo.

### **III-1.4.- PLAN DE MUESTREO.**

Una vez identificado el tipo, modo y frecuencia de los vertidos, se realizó un plan de muestreo. Teniendo en cuenta que el proceso productivo ejecutado en la planta es siempre el mismo (no varía el tipo de producto ni la cantidad producida en el año), se decidió estructurar este plan de trabajo para que se ejecutara durante cinco semanas. Las actividades incluidas en el plan consistían en la toma de muestras de cada descarga, con una frecuencia determinada. Se logró estructurar un cronograma de actividades cuyo objetivo era medir caudales y caracterizar el efluente de cada descarga.

### III-1.5.- MEDICIÓN DE CAUDALES.

Se realizó un trabajo en conjunto con el personal que labora en las distintas áreas de la planta, de modo que se pudieran captar las muestras al momento de ser bombeado el efluente al canal.

La medición de caudales, se efectuó de tres formas distintas, cuya diferencia era establecida por el tipo de vertido. En el efluente discontinuo que es almacenado y posteriormente bombeado al canal, el caudal se calculó midiendo el volumen de las fosas o contenedores y determinando la frecuencia con que éstas se llenan y el líquido es vertido al canal. En este cálculo se utilizaron las ecuaciones que se presentan a continuación:

$$V = \frac{L * A * P}{1000} \quad \text{ec. (3.1)}$$

$$Q = \frac{V}{t} * n^* \quad \text{ec. (3.2)}$$

Donde:

V: Volumen de fosa o contenedor (litros).

L: Largo de la fosa o contenedor (m).

A: Ancho de la fosa o contenedor (m).

P: Profundidad de la fosa o contenedor (m).

Q: Caudal (litros/día).

t: tiempo (días).

**Sólo para aquellas descargas que son bombeadas varias veces al día**

n\*: Número de veces al día que la descarga es bombeada al canal

En las descargas discontinuas que son bombeadas al canal en el momento que se generan, se llenó un recipiente de volumen determinado, en un tiempo cronometrado, y se trabajó en conjunto con el operador encargado del

área, para poder determinar el tiempo exacto que duraba la descarga, y finalmente, con el tiempo total de descarga se calculó la cantidad total de líquido vertida al canal empleando las ecuaciones que se presentan a continuación.

$$Q = \frac{V}{t} \quad \text{ec. (3.3)}$$

$$V_{total} = Q * t_{total} \quad \text{ec. (3.4)}$$

$$Q_{diario} = \frac{V_{total}}{t_{total}} * 1440 \quad \text{ec. (3.5)}$$

Donde:

V: Volumen del recipiente a llenar (litros).

t: Tiempo medido al llenar el recipiente (minutos).

V<sub>total</sub>: Volumen total de líquido vertido por la descarga a la planta de tratamiento (litros).

t<sub>total</sub>: Tiempo que dura la descarga en ser vertida (minutos)

Q<sub>diario</sub>: Caudal (litros/día)

Por último, en aquellas descargas que son vertidas al canal de forma continua, se realizó un monitoreo tres veces al día (7:30 am, 11:00 am y 4:00 pm), y se midió caudal en forma idéntica a la anterior. La repetitividad de esta operación fue con el objetivo de determinar con precisión la cantidad de líquido vertida en estas áreas de la planta, y observar si el caudal se mantenía constante durante el día, o variaba según la hora. El volumen total de líquido vertido por estas descargas, se calculó utilizando la ecuación 3.4, fijando como tiempo total de la descarga 1440 min (1 día). El caudal diario se estimó con la ecuación 3.5.

Una vez obtenido el caudal del efluente de cada descarga, se estimó el aporte porcentual, en volumen, de las mismas a la planta de tratamiento. A continuación se presenta la ecuación empleada al realizar dichos cálculos.

$$\text{Aporte porcentual de efluentes} = (Q_i / Q_{\text{total}}) * 100 \quad \text{ec. (3.6)}$$

Donde:

$Q_i$  = Caudal de cada descarga (litros/día)

$Q_{\text{total}}$  = Sumatoria de los caudales de cada descarga (litros / día)

### III-1.6.- CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS.

En forma paralela a la medición de caudales, se realizó la toma de muestras del efluente que serían analizadas, tomando en cuenta:

1. La frecuencia con que el mayor número de desechos líquidos son vertidos a la planta de tratamiento.
2. Se tienen catorce descargas de agua residual.
3. La cantidad de muestras que se debían que analizar y el número de parámetros que se mediría a las mismas.

Se decidió efectuar esta actividad dos veces a la semana. Al momento de captar las muestras, se les midió temperatura, turbidez, pH y conductividad; posteriormente, cuando se recolectaron el resto de las muestras, se procedió a medir el resto de los parámetros. En la tabla 3.2 se detallan las características que se le determinaron al efluente y los recursos empleados para su ejecución, basándose en los métodos estándar para el análisis de aguas y aguas residuales (APHA, 1998).

En consecuencia, se logró determinar con exactitud las características físico – químicas de cada descarga y calcular un promedio de la cantidad de contaminantes que posee dicho efluente. Los valores promedios de cada parámetro se calcularon realizando la sumatoria de los resultados obtenidos en cada caracterización y dividiendo ésta entre el número total de mediciones

**Tabla 3.2:** Métodos analíticos empleados en la caracterización.

CARACTERÍSTICA	DESCRIPCIÓN	EQUIPOS Y/O INSTRUMENTOS
pH	<p><b>Método:</b> Electrométrico.</p> <p><b>Fundamento:</b> Determinación de la concentración de iones hidronio, expresado con el logaritmo negativo de dicha concentración.</p>	 <p data-bbox="1381 917 1570 950"><b>Conductímetro</b></p> <p data-bbox="1654 917 1770 950"><b>pHmetro</b></p>
Conductividad	<p><b>Método:</b> Electrométrico.</p> <p><b>Fundamento:</b> Determinación de la presencia iones en solución, capaces de transportar la energía eléctrica.</p>	
Temperatura	<p><b>Método:</b> Térmico.</p> <p><b>Fundamento:</b> Determinación de la energía térmica de las partículas en una sustancia.</p>	
Turbidez	<p><b>Método:</b> Turbidimétrico.</p> <p><b>Fundamento:</b> Determinación de la pérdida de transparencia del agua debido a la presencia de material en suspensión a través de un rayo de luz.</p>	 <p data-bbox="1507 1344 1648 1377"><b>Fotómetro</b></p>

**Tabla 3.2:** Métodos analíticos empleados en la caracterización (Cont.).

CARACTERÍSTICA	DESCRIPCIÓN	EQUIPOS Y/O INSTRUMENTOS
<p><b>Sólidos Totales</b></p>	<p><b>Método:</b> Térmico.  <b>Fundamento:</b> Evaporación de la muestra y secado constante a temperaturas comprendidas entre 100 y 105 °C. Se pesa el residuo sólido obtenido, una vez concluido el proceso de evaporación, y finalmente se calcula por diferencia de masa la cantidad de residuo sólido en miligramos (mg) por volumen de la muestra (litros).</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p><b>Balanza analítica</b></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><b>Estufa</b></p> </div> </div>
<p><b>Cloruros</b></p>	<p><b>Método:</b> Titulación.  <b>Fundamento:</b> Se ajusta el pH de la muestra entre 7 y 10 añadiendo hidróxido de sodio, posteriormente se titula con nitrato de plata, aplicando como indicador cromato de potasio. El cloruro de plata precipita cuantitativamente antes de que se forme el cromato de plata de color rojo.</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p><b>Cilindros Graduados</b></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><b>Fiolas</b></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><b>Buretas</b></p> </div> </div>

**Tabla 3.2:** Métodos analíticos empleados en la caracterización (Cont.).

CARACTERÍSTICA	DESCRIPCIÓN	EQUIPOS Y/O INSTRUMENTOS
<p><b>Dureza Total</b></p>	<p><b>Método:</b> Titulación.  <b>Fundamento:</b> Se agrega a la muestra cloruro de amonio y negro eriocromo como indicador y posteriormente titulando con solución EDTA, los iones <math>Ca^{++}</math> y <math>Mg^{++}</math> forman un quelato soluble con esta solución a un <math>pH\ 10 \pm 0.1</math>.</p>	 <p><b>Cilindros Graduados, Fiolas, Buretas, Pipetas, Beackers, Balones Aforados</b></p>
<p><b>Materia Orgánica</b></p>	<p><b>Método:</b> Colorimétrico.  <b>Fundamento:</b> Oxidación de la materia orgánica presente mediante una solución de permanganato de potasio en medio ácido (<math>H_2SO_4</math> diluido 1:4), posteriormente se agrega yoduro de potasio y solución de almidón que darán coloración azul a la muestra en caso de que haya presencia de materia orgánica.</p>	

**Tabla 3.2:** Métodos analíticos empleados en la caracterización (Cont.).

CARACTERÍSTICA	DESCRIPCIÓN	EQUIPOS Y/O INSTRUMENTOS
<p align="center"><b>Amoníaco (como nitrógeno)</b></p>	<p><b>Método:</b> Colorimétrico.</p> <p><b>Fundamento:</b> Comparación visual del color de dos (2) soluciones. Se usa como patrón una solución de cloruro de amonio y se aplica el reactivo de Nessler (a base de yoduro de potasio, cloruro de mercurio e hidróxido de sodio) al patrón y a la muestra. Pasados 5 minutos, se compara el color de las 2 soluciones, si la muestra resulta más clara que el patrón se tiene una concentración de nitrógeno menor a 2 ppm.</p>	 <p align="center"><b>Tubos de Nessler</b></p>
<p align="center"><b>Sulfatos</b></p>	<p><b>Método:</b> Gravimétrico.</p> <p><b>Fundamento:</b> Formación de sulfato de bario a través de la aplicación de cloruro de bario a la muestra. A continuación se coloca la muestra en una estufa a temperaturas entre 80 y 90 °C por un período de 12 horas. Finalmente se filtra el precipitado y se incinera a 800°C para determinar por diferencia de peso la cantidad de sulfato presente en la muestra.</p> <hr/> <p><b>Método:</b> Turbidimétrico.</p> <p><b>Fundamento:</b> Formación de sulfato de bario a través de la aplicación de cloruro de bario en una solución de ácido. La concentración de sulfato es medida a través de un rayo de luz absorbido por los cristales de sulfato de bario que se encuentran en suspensión. El equipo emite resultados en mg/l.</p>	 <p align="center"><b>Mufla      Filtro, Capsula      Fotómetro</b></p> <p align="center"><b>Plancha Beackers, Estufa, Balanza Analítica, Pipeta</b></p>

**Tabla 3.2:** Métodos analíticos empleados en la caracterización (Cont.).

CARACTERÍSTICA	DESCRIPCIÓN	EQUIPOS Y/O INSTRUMENTOS
<p style="text-align: center;"> <b>Arsénico</b>  <b>Antimonio</b>  <b>Manganeso</b>  <b>Cobre</b>  <b>Cinc</b>  <b>Selenio</b>  <b>Níquel</b>  <b>Plomo</b>  <b>Hierro</b>  <b>Calcio</b> </p>	<p><b>Método:</b> Absorción Atómica</p> <p><b>Fundamento:</b> Se realiza por pulverización en una llama a alta temperatura, en la que un rayo luminoso de cierta longitud de onda, producido por un tipo especial de lámpara se dirige a lo largo del eje longitudinal de una llama plana y hacia un espectrofotómetro.</p> <p>La muestra es aspirada hacia el interior de la llama. Antes de entrar en ésta, la solución es dispersada formando una niebla de gotitas muy finas, que se evaporan en la llama dando inicialmente la sal seca y luego el vapor de la sal, el cual se disocia, en átomos del elemento que se desea determinar. Los átomos absorben luz en bandas muy estrechas de longitudes de onda. El equipo emite resultados en mg/l.</p>	<div style="text-align: center;">     </div> <p style="text-align: center;"><b>Espectrofotómetro de Absorción Atómica</b></p>

efectuadas, a excepción del pH, cuyo promedio fue calculado con las ecuaciones que se presentan a continuación.

$$pH = -\log[H^+] \quad \text{ec.(3.7)}$$

$$[H^+]_{promedio} = \frac{\sum [H^{+i}]}{N} \quad \text{ec.(3.8)}$$

$$pH_{promedio} = -\log[H^+_{promedio}] \quad \text{ec.(3.9)}$$

Donde:

N: Número total de mediciones.

La cantidad de parámetros que se midió al efluente fue decidida considerando que uno de los objetivos de la segunda etapa de este Trabajo Especial de Grado es seleccionar una técnica eficiente para la remoción de sulfatos, algunas de las cuales requieren que el líquido a tratar cumpla con características determinadas .

### III-1.7.- DETERMINACIÓN DEL APORTE DE LOS CONTAMINANTES QUE EXCEDEN LOS LÍMITES ESTABLECIDOS EN LA NORMATIVA AMBIENTAL.

Conociendo el resultado de las caracterizaciones, se establecieron aquellos parámetros que exceden los límites establecidos en la normativa ambiental (Decreto 3219 de la Gaceta Oficial de la República de Venezuela N° 5305), posteriormente se desarrollaron balances de masa, que permitieron calcular el aporte porcentual de dichos contaminantes a la planta de tratamiento. A continuación se presentan las ecuaciones empleadas en el desarrollo de dichos balances.

Ya que se trabaja con soluciones acuosas con alto contenido de ácido sulfúrico, y la densidad del ácido empleado el proceso productivo oscila entre 1,2 y 1,4 g/ml, se puede suponer que la densidad de todas las corrientes es similar y, en consecuencia, el aporte se determina:

$$A_c = \frac{Q_i * C_c}{Q_{total}} \quad \text{ec.(3.10)}$$

Donde:

$C_c$ : Concentración del contaminante (sulfatos, plomo) en ppm (mg/l).

$A_c$ : Concentración de contaminante, en ppm, que aporta cada corriente al efluente final.

### **III.2.- ELABORACIÓN DE UNA PROPUESTA DE ADECUACIÓN AMBIENTAL.**

A continuación se describen los pasos a seguir para cumplir con los objetivos correspondientes a esta segunda etapa.

#### **III.2.1.- MEDIDAS DE PREVENCIÓN REDUCCIÓN PARA DISMINUIR LOS NIVELES DE SULFATOS EN LA FUENTE.**

Una vez identificadas las descargas y determinadas las fuentes generadoras del incremento en los niveles de plomo y sulfatos de cada una de éstas, se procedió a evaluar distintas alternativas que permitieran disminuir los niveles de dichos contaminantes en el efluente final. También se desarrollaron balances de masa que permitieron demostrar la disminución en los niveles de sulfatos del efluente final si la empresa implementa las medidas preventivas recomendadas.

Para desarrollar dichos balances tomaron en cuenta diversos escenarios (niveles de disminución en la concentración de sulfatos), ya que al ser éste sólo un estimado teórico, no se conoce con precisión la eficiencia del sistema, y se deben tomar en cuenta todos los panoramas, desde el más favorable, hasta el más desfavorable, para estimar si se generan cambios significativos en el efluente.

Para desarrollar los balances de masa se empleó la ecuación 3.10. Se lograron determinar mejoras y cambios, sí se deben establecer en el proceso productivo, sí para disminuir en gran proporción el alto contenido de sulfatos y de plomo que posee el efluente final, así como la cantidad de líquido vertido a la planta de tratamiento.

### **III.2.2.- MEDIDAS DE CONTROL DE LOS NIVELES DE SULFATOS EN EL EFLUENTE – SELECCIÓN DE TÉCNICAS DE REMOCIÓN.**

Seguidamente se procedió a evaluar las técnicas aplicables para la remoción de sulfatos, tomando en cuenta como premisa que la concentración de sulfatos en el efluente final oscila entre 2000 y 8500 ppm y la técnica aplicada debería actuar de una manera eficaz en este rango. En segundo lugar, se evaluaron costos, el espacio requerido, frecuencia de mantenimiento y facilidad operativa. Una vez seleccionada las técnicas que se aplicarían a escala de laboratorio para la remoción de sulfatos, se determinó, basándose en la bibliografía, los requisitos (reactivos, instrumentos de laboratorio, equipos etc.) requeridos para realizar dichas pruebas.

### **III.2.3.- MONTAJE EXPERIMENTAL.**

Para realizar cada ensayo a escala de laboratorio se requirió un beacker de dos litros al que se vertió un litro de agua residual, posteriormente se procedió a agitar la muestra en una plancha de agitación, realizando simultáneamente la medición del pH, con un pHmetro portátil sostenido con una pinza, como se observa en la figura 3.1. Seguidamente se procedió a la adición de la solución neutralizante – precipitante, hasta alcanzar el pH requerido; una vez conseguido el pH deseado, se dejó agitar la muestra durante cinco minutos.



**Figura 3.1:** Montaje de ensayos de precipitación química

Posteriormente se sacó la pastilla de agitación de la muestra con una pinza y se dejó precipitar durante seis horas, realizando mediciones de sulfato y de volumen de lodo cada media hora. La medición de sulfatos se efectuó analizando en el fotómetro fracciones de muestras que se obtuvieron tomando 10 ml de líquido de la superficie de cada beacker con una pipeta. La cantidad de lodo generado se calculó midiendo con una regla la altura del mismo observada en el beacker, y posteriormente determinando el volumen con la ecuación 3.11

$$V = \frac{\pi * D^2}{2} * h \quad (3.11)$$

Donde:

V = Volumen (ml)

D = Diámetro del recipiente (cm)

H = Altura del lodo (cm)

### III.2.4.- DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE OPERACIÓN.

#### 1. *Determinación de la concentración de la solución de cal a aplicar.*

Ya que la cal actúa como agente neutralizante y precipitante de sulfatos, en primer lugar se determinó, por ensayo y error, la concentración de la solución de cal que se aplicaría en las pruebas, añadiendo las soluciones preparadas a un litro de muestra del efluente final, cuyo pH fluctuaba alrededor de 1,30. El pH de las muestras evaluadas en los ensayos se elevó hasta 7. A continuación se explican detalladamente los pasos que se siguieron al realizar estos ensayos.

- a) Se consideró que la solubilidad del  $\text{Ca(OH)}_2$  en agua a 30 °C (temperatura promedio a la que se trabaja en la planta) es 0,153 g de  $\text{Ca(OH)}_2$  / 100 g de  $\text{H}_2\text{O}$  (Perry 1992).
- b) Se realizó un primer ensayo preparando una solución de cal que contenía 0,150 g de  $\text{Ca(OH)}_2$  / 100 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada.
- c) Se preparó una solución saturada agregando 1 gr de  $\text{Ca(OH)}_2$  / 100 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada.
- d) Se preparó una solución saturada agregando 5 gr de  $\text{Ca(OH)}_2$  / 100 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada.
- e) Se preparó una solución saturada agregando 10 gr de  $\text{Ca(OH)}_2$  / 100 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada.
- f) Se preparó una solución saturada agregando 15 gr de  $\text{Ca(OH)}_2$  / 100 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada.
- g) Se preparó una solución saturada agregando 20 gr de  $\text{Ca(OH)}_2$  / 100 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada.

Los criterios aplicados al realizar la selección de la solución fueron:

- a. El porcentaje de remoción obtenido con la solución a aplicar debía ser el más óptimo (el mayor).
- b. Se consideró poco práctica la aplicación de soluciones cuyo volumen representara más del 20 % de la cantidad de muestra a analizar (1 litro), ya que al ser aplicada la técnica a escala industrial se incrementaría el número de tanques requeridos para realizarle el tratamiento al efluente.
- c. El volumen de lodo generado debía ser máximo el 20% de la cantidad de la muestra, de modo que dicha cantidad sea manejable, desde el punto de vista operativo a escala industrial.

## ***2. Determinación de la concentración de la solución de carbonato de sodio a aplicar.***

Para evaluar la dosificación de carbonato de sodio, se realizaron ensayos tomando un litro de muestra del efluente final de la planta, cuyo pH fluctuó alrededor de 1,3. Se añadió a la muestra la solución preparada de este reactivo hasta elevar su pH a 7. A continuación se explican detalladamente los pasos que se siguieron al realizar estos ensayos.

- a) Se tomó cuenta en primer lugar, que la solubilidad del carbonato de sodio en agua a 30°C es de 50,5 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  / 100 g de  $\text{H}_2\text{O}$  (Perry 1992).
- b) Se preparó una solución que contenía 100 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  / litro de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada.
- c) Se preparó una solución que contenía 250 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  / litro de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada.
- d) Se preparó una solución que contenía 400 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  / litro de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada.

El criterio aplicado al realizar la selección de la solución fue:

- a. Se consideró poco práctica la aplicación de soluciones cuyo volumen representara más del 20 % de la cantidad de muestra a analizar (1 litro), ya que al ser aplicada la técnica a escala industrial se incrementaría el número de tanques requeridos para realizarle el tratamiento al efluente.

### **3. Determinación de la concentración de la solución de cloruro de bario a aplicar.**

Al evaluar la dosificación de cloruro de bario, se debía tener en cuenta como premisa, que la concentración máxima permisible de cloruros en el efluente es de 300 ppm, según lo establecido en la normativa ambiental (Decreto 3219 de la Gaceta Oficial de la República de Venezuela N° 5305). Tomando en cuenta que la solubilidad del cloruro de bario en agua a 30°C es de 38,2 g de BaCl<sub>2</sub>/ 100 g de H<sub>2</sub>O (Perry, 1992), se decidió preparar una solución de 100g de BaCl<sub>2</sub> / litro de H<sub>2</sub>O destilada, y enfocarse en la dosificación de esta solución a las muestras, que estaría determinada por la concentración de cloruros medido a las mismas, una vez aplicado el reactivo.

En las cinco semanas de caracterizaciones, detalladas en la sección IV.6, se determinó que la concentración promedio de cloruros en el efluente final es de 20 ppm, concentración que tenían las muestras empleadas en estos ensayos, puesto que eran tomadas de dicho líquido. Los ensayos se efectuaron con 100 ml de muestra, ya que se quería establecer la cantidad de reactivo permisible a aplicar por esta cantidad de agua. A continuación se explican detalladamente los pasos que se siguieron al realizar estos ensayos.

- a) Se agregaron 10 ml de solución de BaCl<sub>2</sub> a la muestra.
- b) Se agregaron 5 ml de solución de BaCl<sub>2</sub> a la muestra
- c) Se agregaron 4 ml de solución de BaCl<sub>2</sub> a la muestra.

Seguidamente se efectuaron ocho ensayos, con muestras (de un litro) del efluente final tomadas en distintos días, para corroborar si la dosificación de cloruro de bario seleccionada era aplicable. En estos ensayos también se evaluó el orden en que debían aplicarse los reactivos, agente neutralizante – agente precipitante o viceversa.

#### 4. Selección del rango de pH.

Una vez seleccionadas las concentraciones de las soluciones de los reactivos que se aplicaría en las pruebas, se tomaron muestras del efluente final, en diferentes días, con distintas concentraciones de sulfatos y se realizaron:

- a) Ocho ensayos, aplicando cal a las muestras evaluando un rango de pH entre 6 y 12.
- b) Ocho ensayos, aplicando carbonato de sodio y cloruro de bario a las muestras evaluando un rango de pH, entre 6 y 10 (el pH máximo alcanzado al neutralizar con carbonato de sodio).

En todos los ensayos el pH se incrementó de 0,5 en 0,5. Posteriormente se elaboraron, para cada técnica por separado, ocho curvas en las que se evaluaba el porcentaje de remoción de sulfatos vs pH. El rango en el que se evaluarían los ensayos, fue seleccionado tomando en cuenta aquellos pH donde se obtenían mayores porcentajes de remoción (“picos”) en las curvas.

El porcentaje de remoción de sulfatos fue calculado como se expresa a continuación:

$$\% \text{ Remoción} = \frac{(C_i \text{SO}_4^{-2} - C_r \text{SO}_4^{-2}) * 100}{C_i \text{SO}_4^{-2}} \quad \text{ec. (3.12)}$$

Donde:

$C_i\text{SO}_4^{-2}$  = Concentración inicial de Sulfatos en la muestra

$C_r\text{SO}_4^{-2}$  = Concentración residual de Sulfatos en la muestra

### **5. Precipitación con Cal y Cloruro de Bario.**

Observando los resultados obtenidos al aplicar las técnicas descritas anteriormente, se decidió efectuar unos ensayos combinando dichos métodos, aplicando cal (agente neutralizante – precipitante) y cloruro de bario (agente precipitante) a las muestras.

Las soluciones de cal y de cloruro de bario, empleadas al aplicar este método, tenían las concentraciones preestablecidas en los ensayos descritos previamente.

#### **III.2.5.- PRUEBAS DE REMOCIÓN.**

Para efectuar los ensayos a escala de laboratorio se prepararon tres series de muestras de treinta litros, con una concentración inicial de sulfatos alrededor de los 2500 ppm, 5000 ppm y 8500 ppm. Se tomó dicho líquido de la entrada a la planta de tratamiento de aguas residuales de la empresa, de modo que se pudiera observar el comportamiento del método evaluado en el rango en el que oscila la concentración de sulfatos en el efluente final.

Posteriormente, se tomaron nueve muestras de un litro de la solución preparada para efectuar cada prueba. El procedimiento seguido al desarrollar los ensayos fue el descrito en la sección III.2.3. Por último se realizó un proceso de filtrado al vacío por medio de un papel de filtro, permitiendo de esta manera asegurar la calidad del efluente.

Cada ensayo se efectuó 3 veces, con el fin de evaluar la repetitividad de los resultados. Para presentar los resultados se calculó el promedio de los valores obtenidos en cada prueba.

Los parámetros evaluados al aplicar las técnicas al efluente fueron: porcentaje de remoción de sulfatos, tiempo óptimo de precipitación, concentración de sulfato residual, volumen de lodo generado y porcentaje de remoción de metales, específicamente: plomo, hierro, antimonio, manganeso, cobre, zinc y níquel.

La concentración de sulfato residual de las muestras, se midió cada media hora, empleando el método turbidimétrico descrito en la tabla 3.2 y el porcentaje de remoción del mismo, fue calculado con la ecuación 3.12.

El volumen de lodo generado, fue calculado como está descrito en la sección II.2.3, y la concentración de metales en las muestras se midió aplicando el método de absorción atómica descrito en la tabla 3.2.

El porcentaje de remoción de metales fue calculado utilizando la ecuación 3.13:

$$\% \text{Remoción}(\text{metal}) = \frac{[C_i(\text{metal}) - C_r(\text{metal})] * 100}{C_i(\text{metal})} \quad \text{ec. (3.13)}$$

Donde:

$C_i(\text{metal})$  = Concentración inicial del metal en la muestra

$C_r(\text{metal})$  = Concentración residual del metal en la muestra

También se midieron a las muestras la turbidez, los cloruros, la materia orgánica y el nitrógeno (en forma de amoníaco) siguiendo los procedimientos descritos en la tabla 3.2

Cada ensayo se ejecutó de la siguiente manera:

- a. **Precipitación con cal:** se agregó la solución de cal hasta llegar al pH deseado (rango evaluado entre 8 y 12).
- b. **Precipitación con carbonato de sodio y cloruro de sodio:** se agregó la solución de carbonato de sodio hasta llegar al pH deseado (rango evaluado entre 6 y 10) y posteriormente se agregaron 40 ml de cloruro de bario a la muestra.
- c. **Precipitación con cal y cloruro de bario:** se agregó la solución de cal hasta llegar al pH deseado (rango evaluado entre 6 y 12) y posteriormente se agregaron 40 ml de cloruro de bario a la muestra.

En todos los casos el incremento empleado en pH fue de 0,5 y se siguió el procedimiento descrito en la sección III.2.3.

Para analizar estos resultados, en primer lugar, se evaluó el porcentaje de remoción de sulfatos obtenido en cada uno de los ensayos, en función del tiempo, con la finalidad de establecer el período (en horas) óptimo de precipitación y el pH donde se alcanzaba mayor porcentaje de remoción. El criterio empleado para determinar el tiempo óptimo de precipitación fue: cuando se observaba que en períodos de treinta minutos el porcentaje de remoción no incrementaba más de un cinco por ciento, se consideró que la muestra ya había alcanzado el tiempo necesario para que el tratamiento aplicado fuera efectivo.

Seguidamente se evaluó la concentración de sulfato residual y el volumen de lodo generado en el tiempo óptimo de precipitación, con la finalidad de determinar en cuánto se aproximaba la concentración de sulfatos a la normativa y las características del residuo sólido.

Posteriormente se determinó el pH óptimo de precipitación, para ello, se evaluó la concentración de plomo residual a las muestras, el objetivo era

comparar sí en el pH donde se obtenía la mayor remoción de sulfatos también se lograba una remoción de plomo que insertara este parámetro dentro del rango establecido en la normativa ambiental. Si en el pH donde se obtenía mayor porcentaje de remoción de sulfatos no se lograba una buena remoción de plomo, se buscaban los pH donde se hubiesen obtenido el segundo y tercer mejor porcentaje de remoción de sulfatos, con la finalidad de establecer un pH óptimo donde se lograra un buen porcentaje de remoción para ambos parámetros.

A continuación se determinó el porcentaje de remoción del resto de los metales en las condiciones óptimas de precipitación.

Adicionalmente se realizó un estudio económico para determinar los costos implicarían la implementación de cada técnica a escala industrial. Para desarrollar el mismo fue necesario conocer el precio de cada reactivo y determinar con precisión la cantidad de los mismos, que se debía dosificar a las muestras. A continuación se presentan las ecuaciones empleadas en el desarrollo de dichos cálculos.

$$Cantidad_{reactivo} = 30000 * V * cr \quad (3.17)$$

$$Costo = cantidad * precio \quad (3.18)$$

$$Costo / m^3 = \frac{Costo}{30m^3} \quad (3.19)$$

Donde:

V: Cantidad de solución de reactivo que se debe aplicar a un litro de muestra (litros).

cr: Cantidad de reactivo necesaria para preparar un litro de solución (Kg/l).

Precio: Precio del reactivo (Bs/Kg)

### III.2.6.- SELECCIÓN FINAL DE LA TÉCNICA DE PRECIPITACIÓN MÁS EFICIENTE.

Finalmente se hizo un cuadro comparativo entre las técnicas aplicadas a escala de laboratorio, tomando los valores determinados en el desarrollo de cada ensayo. Esta tabla se elaboró para facilitar la comprensión de los parámetros evaluados en la matriz de selección

A continuación, se estructuró una matriz de selección en la que se evaluaron los diversos parámetros medidos durante la aplicación de las técnicas (porcentaje de remoción de sulfatos, plomo y otros metales, pH recomendable, tiempo óptimo de precipitación y costos), en los diversos escenarios planteados. La evaluación empleada fue la siguiente:

- a) Excelente: 100
- b) Bueno: 75
- c) Regular: 50
- d) Deficiente: 25

A cada escenario se le dio una puntuación tomando en cuenta la frecuencia con que se repite en el efluente final de la planta, la cual se presenta a continuación:

- a) Escenario 1 (8500 ppm): 60%
- b) Escenario 2 (5000 ppm): 20%
- c) Escenario 3 (2500 ppm): 20%

También se le asignó un valor a cada parámetro evaluado dándole mayor puntuación al porcentaje de remoción de sulfatos, por ser éste el principal objetivo de este Trabajo Especial de Grado. La menor puntuación se le asignó al tiempo de precipitación, tomando en cuenta que los resultados obtenidos al evaluar este parámetro en las tres técnicas no varió en gran proporción; y a la remoción de metales, ya que se consideró ésta un aporte adicional al desarrollo de este trabajo.

- a) Porcentaje de remoción de sulfatos: 20%
- b) Porcentaje de remoción de plomo: 15%
- c) pH óptimo de precipitación: 15%
- d) Volumen de lodo generado: 15%
- e) Tiempo óptimo de precipitación: 10%
- f) Remoción de metales: 10%
- g) Costos: 15%

Finalmente se decidió que la técnica más eficiente sería la que sumara mayor puntuación de todos los parámetros evaluados en la matriz.

***CAPÍTULO IV***  
***DELIMITACIÓN DE LA SITUACIÓN***  
***ACTUAL DE LA PLANTA***

## IV.1.- PROCESO PRODUCTIVO.

A continuación se describe detalladamente el proceso ejecutado en cada etapa de la producción de baterías automotrices, especiales e industriales.

### IV.1.1.- BATERÍAS AUTOMOTRICES.

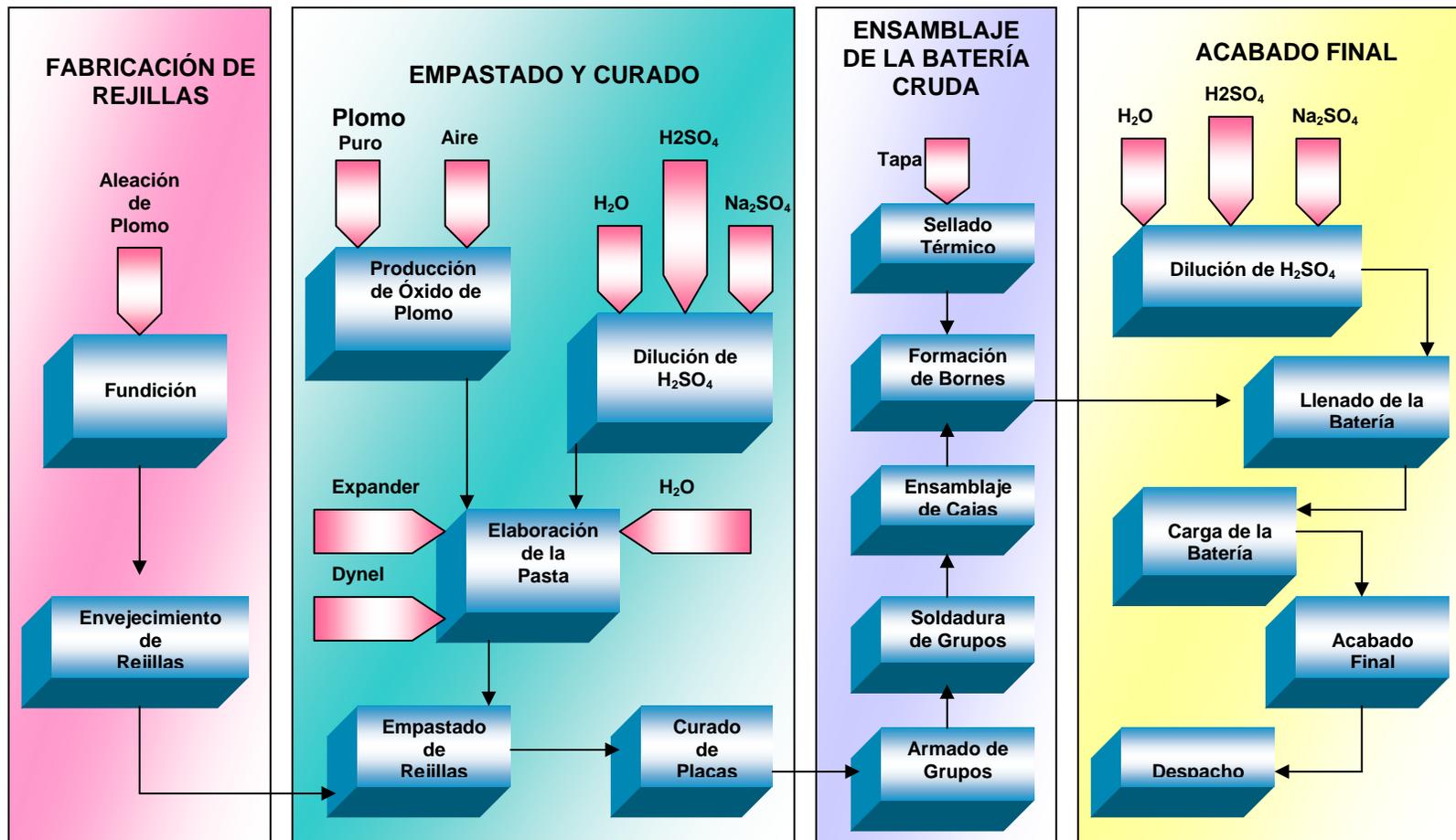
En la figura 4.1 se presenta un diagrama de bloques que representa el proceso de producción de baterías automotrices realizado en Acumuladores Titán, el cual se explica seguidamente.

#### *Fabricación de Rejillas.*

1. **Fundición:** En primer lugar se reciben lingotes de aleaciones de plomo, que son fundidos en crisoles a 450 °C. Seguidamente se elaboran las rejillas en dos equipos:
  - a. El plomo fundido es depositado en la rejilladora por colada, donde es moldeado dándole la forma de la rejilla.
  - b. El plomo fundido alimenta a la laminadora, obteniendo láminas de distinto espesor, según la carga de la placa. Posteriormente el equipo pasa a la sovema<sup>1</sup>, donde se obtiene una malla con una forma muy similar a la que tienen las rejillas.
  
2. **Envejecimiento:** Consiste en el almacenamiento durante un período mínimo de 24 horas de las rejillas para ser endurecidas.

---

<sup>1</sup>**Sovema:** Equipo que extiende y perfora una lámina formada con aleaciones de plomo, hasta obtener una malla empleada en la fabricación de placas.



**Figura 4.1:** Diagrama de Bloques del Proceso de Elaboración de Acumuladores Automotrices.

### **Empastado.**

- 1. Elaboración de óxido de plomo:** Se alimentan los lingotes de plomo puro en hornos. Luego el plomo fundido pasa a un reactor mezcla completa al que adicionalmente se inyecta aire, obteniendo finalmente el óxido de plomo como un polvo. Este óxido pasa a unos silos que surten al área de elaboración de la pasta.
- 2. Dilución del Ácido Sulfúrico:** Consiste en la preparación de ácido a diferentes concentraciones. Esta preparación está basada en mezclar ácido en estado puro (densidad 1800 g/l) con una porción predeterminada de agua desmineralizada, con la finalidad obtener un ácido con las concentraciones requeridas en la pasta (1400 g/l).
- 3. Elaboración de la pasta:** En este proceso se realizan las mezclas necesarias para la elaboración de distintas pastas, tanto positivas como negativas, que son utilizadas en el proceso de empastado de rejillas. La materia prima empleada en este proceso es: fibra o Dynel<sup>2</sup>, óxido de plomo, ácido sulfúrico (con densidad de 1400 g/l), agua desmineralizada y para la pasta de placas negativas se agrega adicionalmente Expander<sup>3</sup>.

Todos los materiales son agregados a unos tanques con palas giratorias donde son mezclados y finalmente se pasa la pasta a una tolva encargada de surtir al área de empastado.

---

<sup>2</sup> **Dynel:** Material sintético en forma de pelusa recta, de color blanco perlado y de 3,2 mm de longitud.

<sup>3</sup> **Expander:** Aditivo de color negro, compuesto de sulfato de bario, negro de humo y lignosulfato de sodio, cuya finalidad es prolonga la vida útil de la placa negativa.

- 4. Empastado de rejillas:** La operación realizada en esta área es sumamente importante, ya que la rejilla debe retener un 90 % de material activo de óxido de plomo, para que éste al poner en funcionamiento la batería libere una cantidad específica de energía eléctrica.

En este proceso se añade la pasta a las rejillas, pasándola a continuación por una serie de rodillos que hacen que la pasta se distribuya uniformemente en sus aperturas. Finalmente las placas pasan por un horno de secado rápido que se encarga de eliminar parte de la humedad y son agrupadas, de acuerdo a su carga, intercalando placas positivas y negativas.

- 5. Curado:** Una vez agrupadas las placas se introducen en los hornos de curado donde pasan por dos etapas: primero el curado, que tiene un período de duración entre 30 y 36 horas, inyectando aire seco y un rocío de agua; y luego el secado que tiene una duración de 15 horas. Después del proceso de curado el material activo de la placa deberá contener por lo menos un 98% de óxido de plomo y sulfato de plomo, y menos de 2% de humedad.

### ***Ensamblaje de la Batería Cruda.***

- 1. Armado de grupos:** En esta área se le coloca un separador de polietileno en forma de sobre a las placas negativas, para aislarlas de las positivas y evitar algún cortocircuito; luego se forman los grupos, colocando en forma alternada las placas positivas y negativas. El número de placas está determinado según los requerimientos de la batería.
- 2. Soldadura de grupos:** Los grupos son colocados en un equipo que se encarga de alinear las placas y posteriormente se realiza la soldadura

donde se forman las bandas<sup>4</sup>. La finalidad esta soldadura es tener una banda común, tanto para las placas positivas como para las negativas, de manera que estos grupos tengan dos polos (positivo y negativo).

3. **Ensamblaje de cajas:** Se introducen los grupos de placas a las cajas y se realiza la prueba de continuidad para detectar cualquier cortocircuito, posteriormente se realiza la soldadura TTP que une los conectores de los grupos soldados, permitiendo la conexión en serie de las celdas, y finalmente se realiza una prueba de cizallamiento para verificar las conexiones efectuadas.
4. **Sellado térmico:** Se le coloca la tapa a la batería, aplicándole calor, tanto a la caja como a la tapa, para obtener un sellado perfecto y evitar cualquier tipo de fugas.
5. **Formación de bornes:** Se funden los postes<sup>5</sup> y bujes<sup>6</sup> de la batería, para formar los bornes<sup>7</sup> y finalmente se le realiza una prueba de fuga inyectando aire a presión.

---

<sup>4</sup> **Bandas:** Son las piezas de plomo que unen todas las orejas de un grupo de la misma polaridad.

<sup>5</sup> **Poste:** Extensión de plomo sobresaliente de la caja, que una vez ensamblada la batería pasa a ser borne.

<sup>6</sup> **Buje:** Cilindro de plomo de la tapa, donde se ajusta el poste para formar el borne.

<sup>7</sup> **Borne:** Es el polo mediante el cual se realiza la conexión eléctrica del acumulador al circuito exterior.

### **Acabado final.**

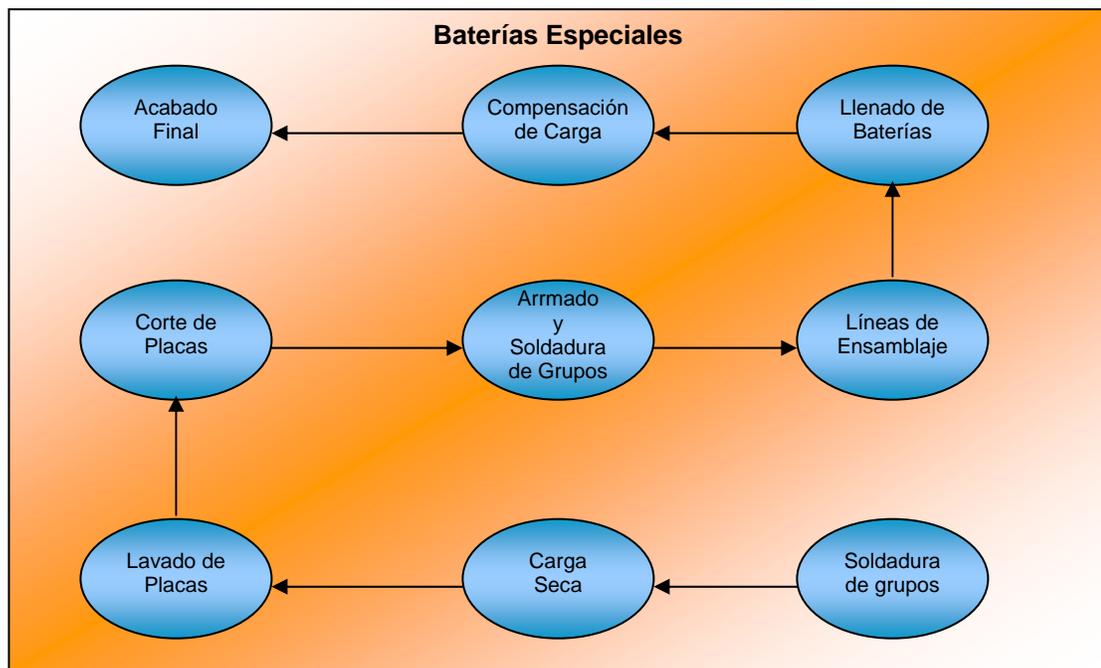
- 1. Dilución del Ácido Sulfúrico:** Consiste en la preparación de ácido a diferentes concentraciones. Esta preparación está basada en mezclar ácido en estado puro (densidad 1800 g/l) con una porción predeterminada de agua desmineralizada, con la finalidad obtener un ácido con las concentraciones requeridas en la llenadora y en la niveladora, 1230 g/l y 1260 g/l respectivamente.
- 2. Llenado:** Por inyección al vacío son llenadas las baterías, a través de tubos calibrados al volumen requerido por los distintos modelos, garantizando que a la celda entre el volumen requerido. El ácido sulfúrico empleado en las baterías automotrices, tiene una densidad de 1230 g/l.
- 3. Carga:** Una vez llenadas las baterías, pasan a las mesas de carga. Se les conectan unos cables y se les suministra el voltaje que requieren según su tipo, por un tiempo que oscila entre 22 y 48 horas. Las mesas de carga están llenas de agua, para evitar que aumente la temperatura de las baterías, ya que éstas durante su carga liberan calor. El agua es cambiada al aumentar su temperatura a través de un sistema automático de control, cuyo set point se establece en 38°C.
- 4. Acabado Final:** Debido a que en las mesas de carga se evapora parte del ácido que contienen las baterías, estas pasan por una niveladora, en la que se inyecta ácido con densidad de 1260 g/l, luego pasan por una máquina lavadora, para quitar el ácido que quede en su superficie. Posteriormente se mide el voltaje, se hace una descarga eléctrica, se realiza una prueba de fuga y finalmente se les coloca el serial, las etiquetas y la garantía.

La producción de baterías industriales y especiales es similar a la elaboración de baterías automotrices hasta la etapa del curado, de allí en adelante el proceso varía un poco. A continuación se describen los pasos que se siguen en la elaboración de estas baterías una vez concluida la etapa del curado.

#### IV.1.2.-BATERÍAS ESPECIALES.

En la figura 4.2 se presenta el diagrama de bloques que representa la producción de baterías especiales.

1. **Soldadura de grupos:** Se enlazan los grupos de placas con una soldadura metálica, a través de la cual son cargadas.



**Figura 4.2:** Diagrama de Bloques del Proceso de Elaboración de Baterías Especiales.

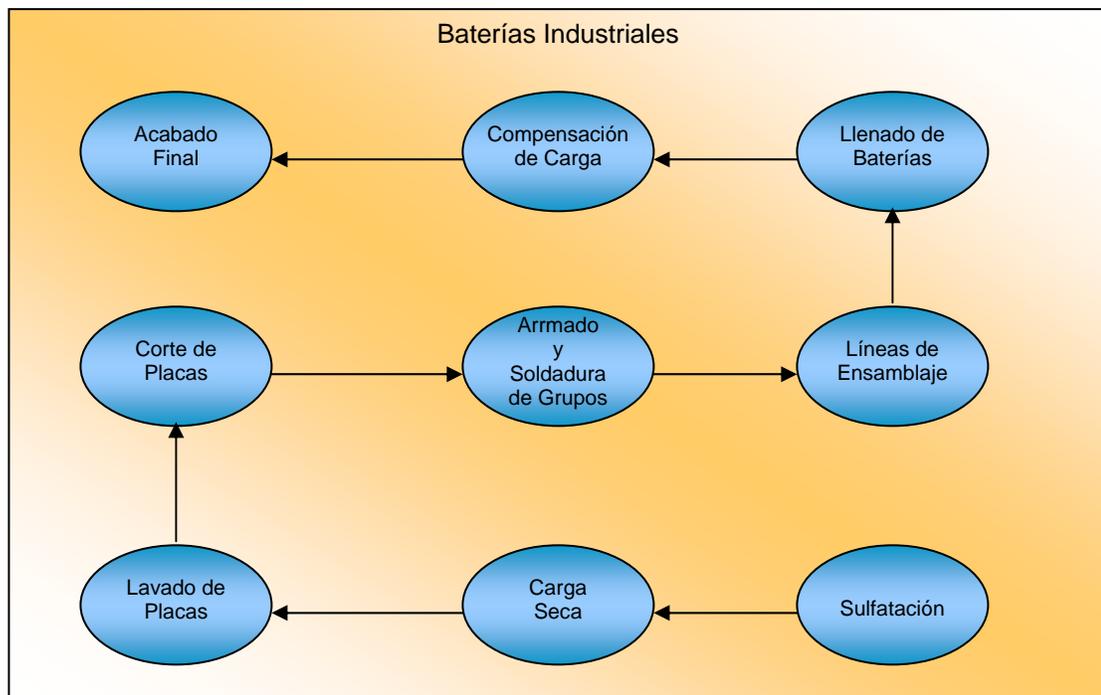
- 2. Carga Seca:** Consiste en colocar paneles de placas positivos y negativos dentro de unas casetteras acopladas en serie, e introducir éstas en tanques de ácido sulfúrico con densidad de 1290 g/l, donde son conectadas a un cargador durante un tiempo que oscila entre 7 y 16 horas.
- 3. Lavado de Placas:** Una vez cargadas las placas, son lavadas durante 10 minutos y finalmente son secadas en unos hornos durante 2 horas (placas positivas) y una hora y media (placas negativas).
- 4. Corte de Placas:** En esta etapa se cortan los paneles en placas individuales, luego las placas son cepilladas para eliminar restos del material activo y para limpiar las orejas.
- 5. Armado y Soldadura de Grupos:** Se realiza de manera similar al proceso de baterías automotrices.
- 6. Líneas de Ensamblaje:** Se colocan los grupos en las cajas, para luego ser soldadas respetando la polaridad de los grupos, luego se procede a tapar la batería a través de un sellado epóxico y por último le son colocados los accesorios (válvula o ring).
- 7. Llenado de Baterías:** En este proceso la batería es llenada con ácido sulfúrico de densidad 1290 g/l
- 8. Compensación de Carga:** Esta fase consiste en compensar la carga de la batería una vez que es ensamblada. Las baterías se colocan en las mesas de carga conectándolas en serie a un cargador. El período de tiempo del proceso de carga depende del modelo de la batería. Una vez

concluido el tiempo de compensación, se le realiza una prueba de descarga para verificar las condiciones de la batería.

- 9. Acabado final:** En esta etapa, se le realizan a la batería pruebas de fuga, pruebas de HRD<sup>8</sup>, soldadura de terminales y operaciones finales de etiqueta, serigrafía, colocación de tapones y embalaje respectivo.

#### IV.1.3.- BATERÍAS INDUSTRIALES.

En la figura 4.3 se presenta el diagrama de bloques que representa la producción de baterías industriales.



**Figura 4.3:** Diagrama de Bloques del Proceso de Elaboración de Baterías Industriales.

<sup>8</sup> **Pruebas HRD:** Pruebas de alta descarga (High Rate Discharge)

Algunos modelos de estas baterías son fabricados con placas planas, que tienen la misma forma que las empleadas en baterías automotrices y especiales, y otros son formados por placas tubulares, que se fabrican a través del moldeado de la aleación de plomo fundido, luego estos tubos son llenados con óxido de plomo.

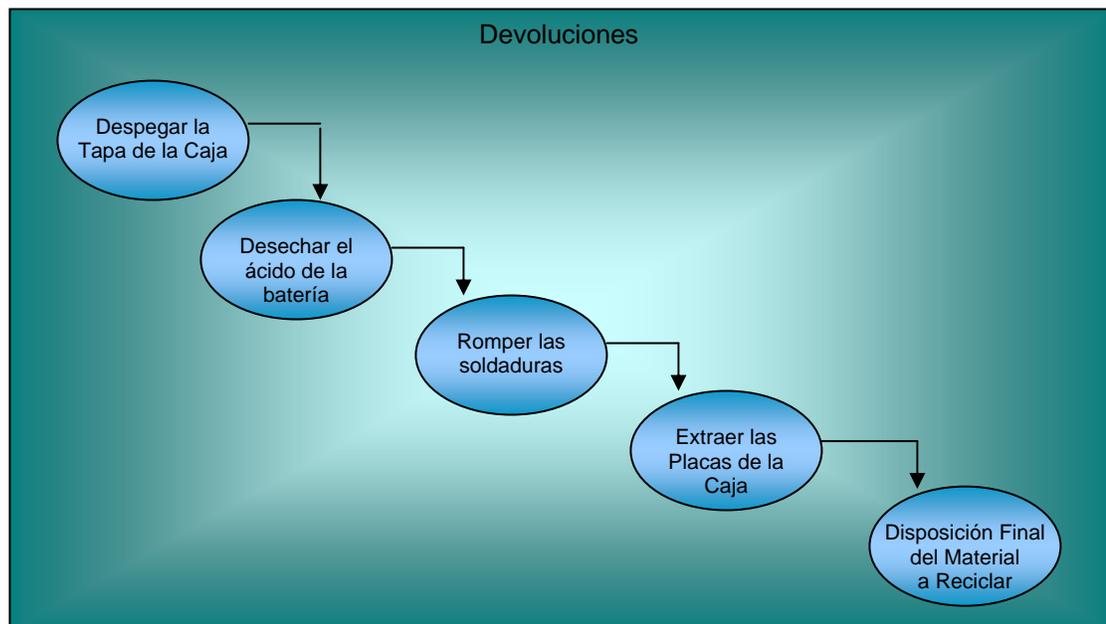
1. **Sulfatación:** Las placas positivas se introducen en tanques llenos con ácido sulfúrico de densidad 1400 g/l durante un período de 3 horas.
2. **Carga Seca:** En esta etapa las placas se colocan en series, en tanques llenos de ácido sulfúrico con densidad de 1025 g/l por un período que oscila entre 10 y 14 horas.

Posteriormente, el proceso es exactamente igual al descrito en baterías especiales, diferenciándose sólo en que las placas no son cortadas y que la batería se llena con ácido de densidad 1220 g/l.

#### IV.1.4.- DEVOLUCIONES.

En la planta, también se encuentra el área de devoluciones. En ésta todas aquellas baterías automotrices que no son aprobadas por control de calidad y que son devueltas por los centros de distribución, son desmanteladas con el fin de reciclar el plomo y el plástico. Aunque esta área no forma parte del proceso productivo de los acumuladores plomo - ácido, genera un efluente vertido a la planta de tratamiento, por lo que se consideró importante mencionar su existencia.

A continuación se presenta el diagrama de bloques que representa las actividades realizadas en el área de devoluciones.



**Figura 4.4:** Diagrama de Bloques del Área de Devoluciones.

## **IV.2.- IDENTIFICACIÓN DE DESCARGAS Y FUENTES GENERADORAS.**

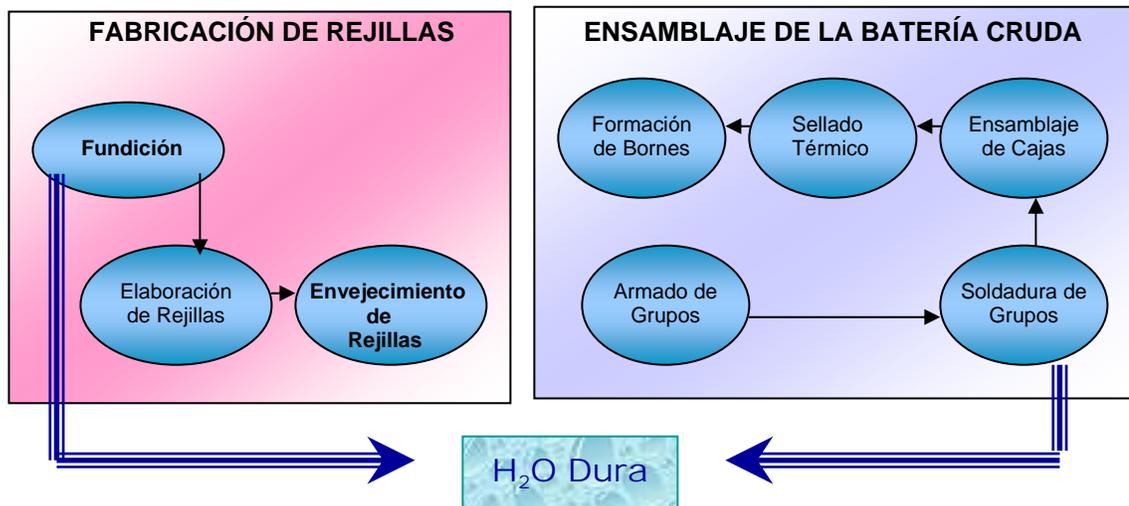
En esta sección, se describen, las fuentes generadoras de los efluentes que son vertidos a la planta de tratamiento de aguas residuales, tomando en cuenta las áreas señaladas en la descripción del proceso.

### **IV.2.1.- BATERÍAS AUTOMOTRICES.**

#### ***Fabricación de Rejillas y Ensamblaje de la Batería Cruda.***

El efluente proveniente de estas áreas es el producto de la regeneración de los suavizadores que surten de agua del sistema de enfriamiento de los crisoles y de las máquinas soldadoras. Este efluente es un agua dura, saturada en cloruro de sodio (NaCl), ya que ésta es la solución empleada para regenerar. Es necesario acotar que estas dos áreas de la planta se

colocan juntas, ya que en ambos sistemas de enfriamiento son alimentados de agua suavizada que tiene un solo origen y que es vertida al canal a través de una sola tubería. En la figura 4.5 se presenta un diagrama donde se ubican las fuentes generadoras de efluentes en cada área.



**Figura 4.5:** Generación de efluente en las áreas de fabricación de rejillas y ensamblaje de batería cruda.

### **Empastado.**

En el área de empastado, se encuentran dos fuentes generadoras de efluentes: el empastado de rejillas y el curado de placas.

En el empastado de rejillas se genera un lodo (slurry) rico en plomo al formar las placas. Al agregar la pasta a la rejilla, ésta inmediatamente pasa por unos rodillos, cayendo la pasta sobrante de la placa en unos canales que desembocan en una fosa donde también cae el agua de lavado de pisos del área. Este efluente es básicamente un agua enlodada por la pasta. El agua de la fosa es bombeada a unos contenedores, que se pueden observar en las figuras 4.6 y 4.7, donde sedimenta el lodo en un período de aproximadamente 3 horas.



**Figura 4.6:** Contenedores del efluente del área.



**Figura 4.7:** Sistema de succión de agua en los contenedores.

Finalmente, el líquido es succionado y bombeado al canal. El lodo sedimentado es enviado a Fundición del Centro (empresa perteneciente al grupo Duncan, encargada del reciclaje de baterías) para su recuperación. Sin embargo, en este proceso hay que destacar que el sistema de succión del líquido resulta ineficiente, ya que se arrastran grandes cantidades de lodo al canal, ocasionando que la fosa donde son vertidas todas las descargas se sature rápidamente con el lodo y haya que hacerle mantenimiento frecuentemente.

Acumuladores Titán adquirió un equipo formado por un sistema de bombas centrífugas, por las que pasará el efluente del empastado, con el fin de separar eficientemente el lodo (rico en plomo) del agua, disminuyendo así los niveles de plomo en el efluente final y la frecuencia de mantenimiento de la fosa a donde son vertidas todas las descargas.

Los hornos de curado desechan líquido a través de su sistema de enfriamiento, y del agua sobrante del rocío que se aplica a las placas. Este efluente es básicamente rico en plomo. En la figura 4.8 se presenta un diagrama donde se ubican las fuentes generadoras de efluentes en el área de empastado.

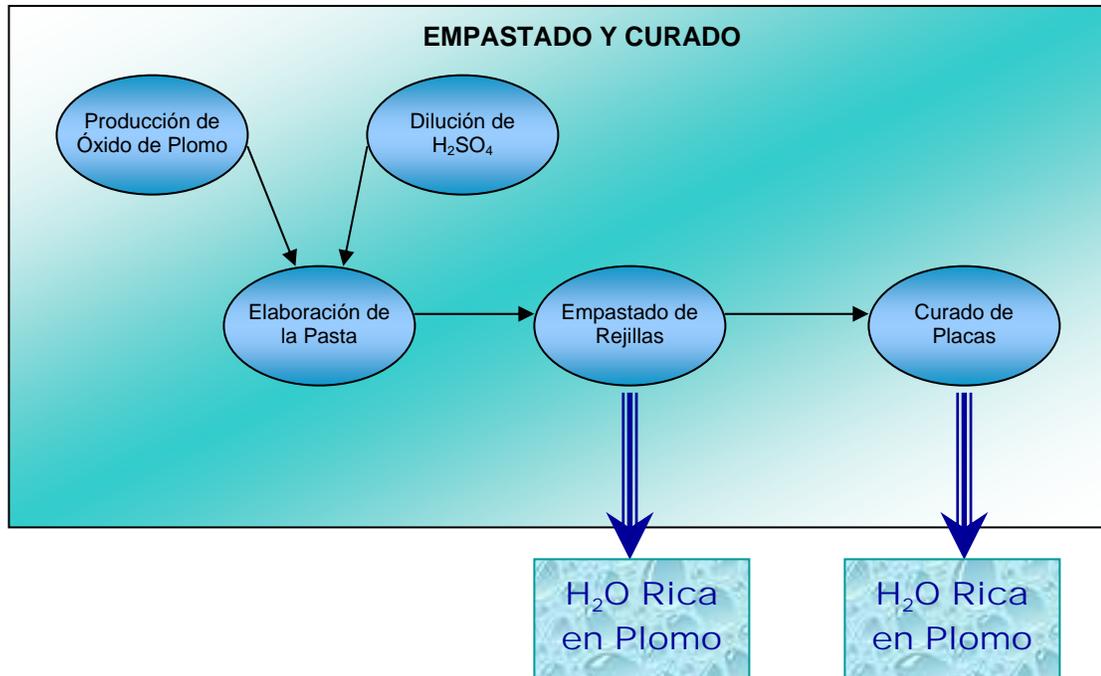


Figura 4.8: Generación de efluente en el área de empastado.

### Acabado Final.

En esta área de la planta se tienen cinco fuentes generadoras de efluentes. En primer lugar se encuentra el área de llenado, donde se le agrega el ácido sulfúrico a las baterías. El efluente generado en esta área se debe al lavado de pisos y maquinarias, como se muestra en la figura 4.9. Por lo general, en este lugar hay frecuentes derrames de ácido sulfúrico al piso, bien sea por rebose de los tanques surtidores de ácido, o por goteo en las máquinas,

ocasionando que el agua vertida al canal sea rica en  $H_2SO_4$ , escenario que se presenta en la figura 4.10.



**Figura 4.9:** Lavado de pisos en el área de llenado.



**Figura 4.10:** Derrame de ácido al piso en la máquina llenadora.

A continuación las baterías son cargadas eléctricamente en unas mesas llenas de agua, para evitar el sobrecalentamiento del acumulador. La empresa posee un tanque de  $60\text{ m}^3$  que surte de agua a las mesas de carga. El agua caliente, que sale de las mesas se pasa por una torre de enfriamiento y es recirculada. Frecuentemente se mide el pH del líquido, y se le agrega hidróxido de sodio (NaOH) si se nota una leve disminución. Cada nueve meses se vacía el tanque surtidor de las mesas para hacerle mantenimiento. Si el líquido disminuye su pH en gran proporción también se vacía el tanque y se cambia el agua; cabe destacar que esto ocurre con muy poca frecuencia.

En el área de acabado final, el agua residual es generada por el lavado de pisos. Se tienen diez tuberías a través de las cuales es vertida el agua residual al canal. Se debe resaltar que propiamente en el área de las mesas de carga, se generan fugas de agua frecuentemente debido al vencimiento o ruptura de las gomas y empacaduras existentes en las compuertas de entrada y salida de las mesas; siendo ésta un agua con cierto grado de acidez, ya que la batería al ser llenada, siempre queda con restos de ácido en su superficie. También se generan frecuentes derrames del ácido de la niveladora al piso. El efluente generado en esta área de la planta es rico en ácido sulfúrico.

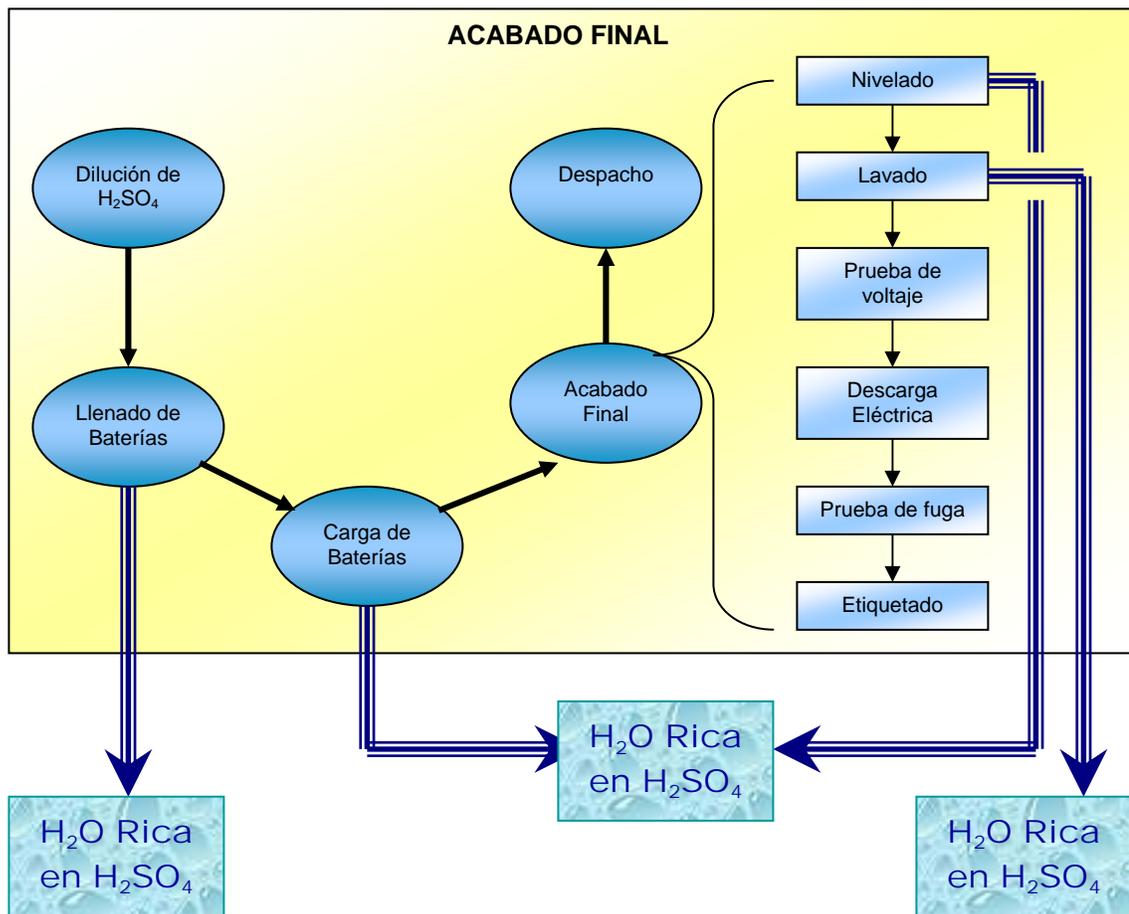
En acabado final también se lava la batería para eliminar los restos de ácido que puedan quedar en su superficie, el agua empleada en este proceso es recirculada y desechada cuando aumenta su grado de acidez.

En la figura 4.11 se presenta un diagrama donde se destacan las fuentes generadoras de efluentes en el área de acabado final.

#### **IV.2.2.- BATERÍAS ESPECIALES.**

La fabricación de baterías especiales, origina tres fuentes generadoras de efluentes: la carga seca de las placas y el lavado de las mismas, y el lavado de pisos del área.

Las placas que conforman las baterías especiales, son cargadas en las tinas llenas de ácido que se observan en la figura 4.12. Mensualmente se cambia este ácido debido a su contaminación y se lavan estas tinas. Tanto el ácido como el agua de lavado son vertidos directamente al canal donde son destinadas todas las descargas líquidas de la empresa. El efluente generado es  $H_2SO_4$  con densidad de 1290 g/l y agua rica en ácido resultante del lavado de las tinas.



**Figura 4.11:** Generación de efluente en el área de acabado Final.

Una vez que las placas son cargadas, se introducen en tinas llenas de agua, mostradas en la figura 4.13, para quitar el exceso de ácido, El agua de estas tinas es cambiada frecuentemente y es vertida en forma directa al canal donde son destinadas todas las descargas líquidas.

En la empresa se encuentra un área destinada exclusivamente para el ensamblaje de baterías especiales. El efluente generado en esta sección de la planta se debe al lavado de pisos, sin embargo, cabe destacar que en esta área se realiza el llenado de este tipo de baterías, algunas son llenadas automáticamente y otras manualmente; en ambos casos ocurren frecuentes

derrames de ácido al piso, motivo por el cual se genera un efluente ácido.



**Figura 4.12:** Tinas de carga seca.



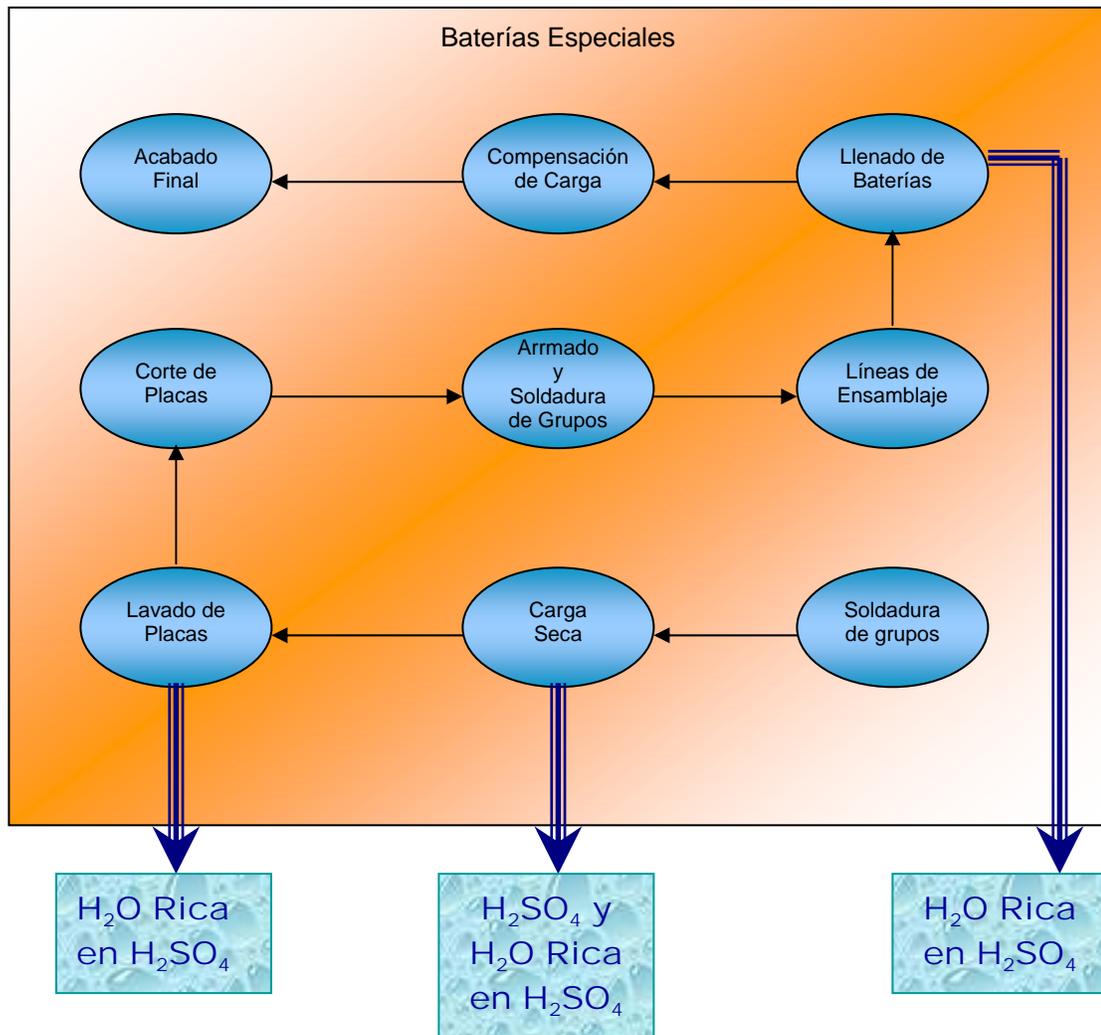
**Figura 4.13:** Tinas de lavado de placas.

En la figura 4.14 se presenta un diagrama donde se resaltan las fuentes generadoras de efluentes en el área de baterías especiales

#### **IV.2.3.- BATERÍAS INDUSTRIALES.**

En esta área de la planta el efluente se genera básicamente debido al lavado de pisos. Este tipo de baterías son llenadas manualmente, lo que genera inevitablemente derrames de ácido al piso, siendo éste arrastrado a la hora de hacer el lavado; generando un efluente rico en ácido sulfúrico. En la figuras 4.15 y 4.16 se muestra la fosa contenedora del agua resultante del lavado de pisos del área, y la forma en que se ejecuta el llenado manual de las baterías.

Sin embargo, hay que mencionar que se generan otros efluentes que son recuperados y reutilizados, A continuación se explica detalladamente en qué consiste este proceso.



**Figura 4.14:** Generación de efluente en el área de fabricación de baterías especiales.

Una vez que son cargadas las placas, se les hace un lavado lento y un lavado rápido, en tinas. En el lavado lento se remueve aproximadamente el 97% del ácido que lleva la placa en su superficie. Una vez concluido el lavado, la tina es vaciada; el agua saliente pasa por tres filtros, es almacenada y utilizada como dilución del ácido.



**Figura 4.15:** Fosa contenedora del área.



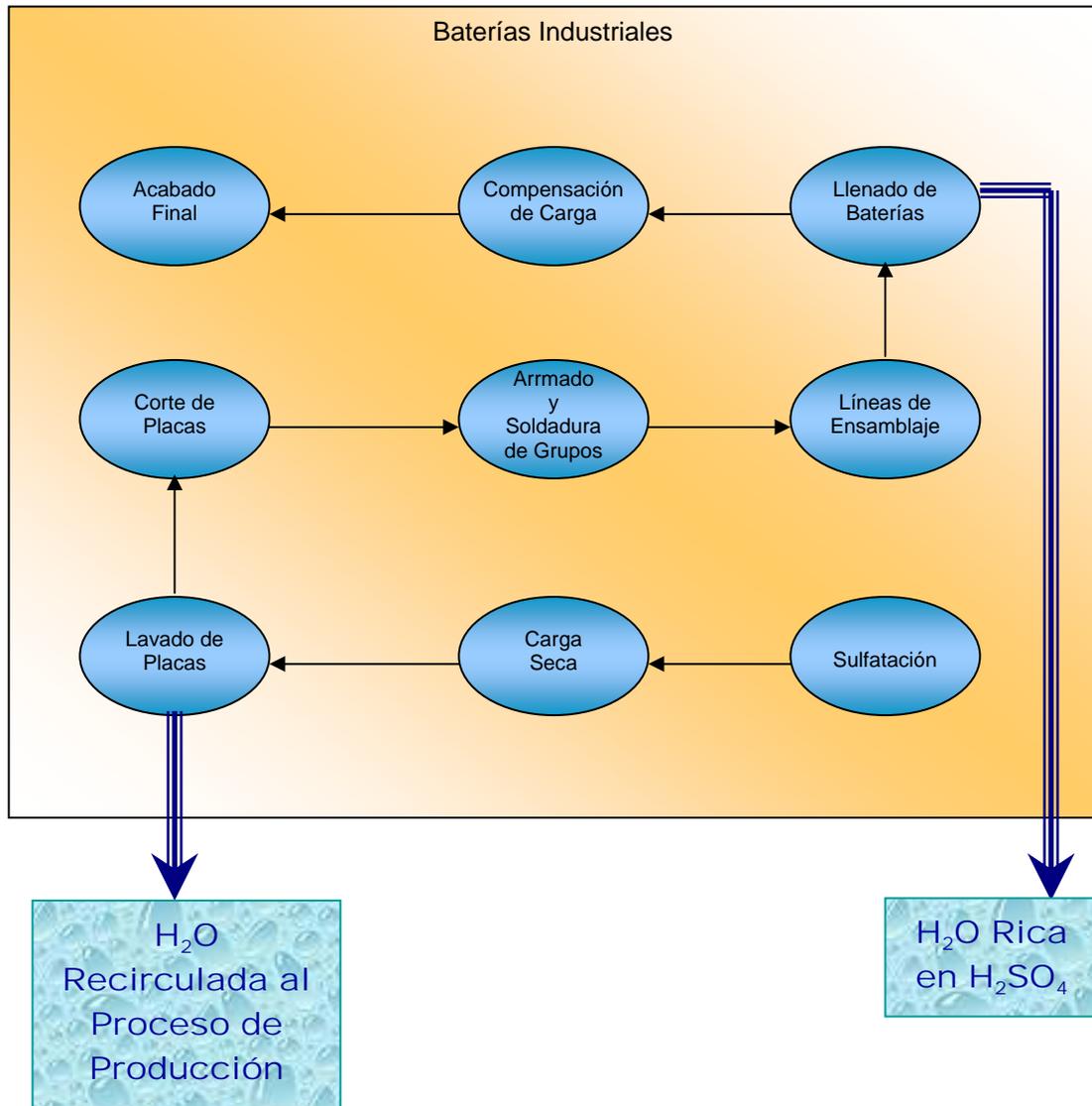
**Figura 4.16:** Llenado manual de baterías industriales.

El lavado rápido, que también se realiza en tinas, tiene como fin remover el 3% de ácido restante en las placas. Estas tinas tienen un control automatizado de pH, cuando el pH está por debajo de 6, el agua pasa por un “maximizador”, éste consta de 3 filtros y un equipo de intercambio iónico (cuya resina es regenerada con soda cáustica) donde se regenera el agua hasta llevar su pH a 7, luego es almacenada en unos tanques y finalmente es recirculada a las tinas. En la figura 4.17 se presenta un diagrama donde se resaltan las fuentes generadoras de efluentes en el área de baterías industriales.

#### IV.2.6.- DEVOLUCIONES.

En esta área, el ácido que contiene la batería es vertido en una tina, mostrada en las figura 4.18, y cuando ésta se llena se bombea el líquido al

canal donde son vertidas todas las descargas de agua de la planta, a través de la tubería mostrada en la figura 4.19.



**Figura 4.17:** Generación de efluente en el área de fabricación de baterías industriales.

En la figura 4.20 se presenta un diagrama donde se señala la fuente generadora de efluentes en el área de devoluciones, así mismo, en las figuras 4.21 y 4.22, se observan el canal al que son vertidas todas las

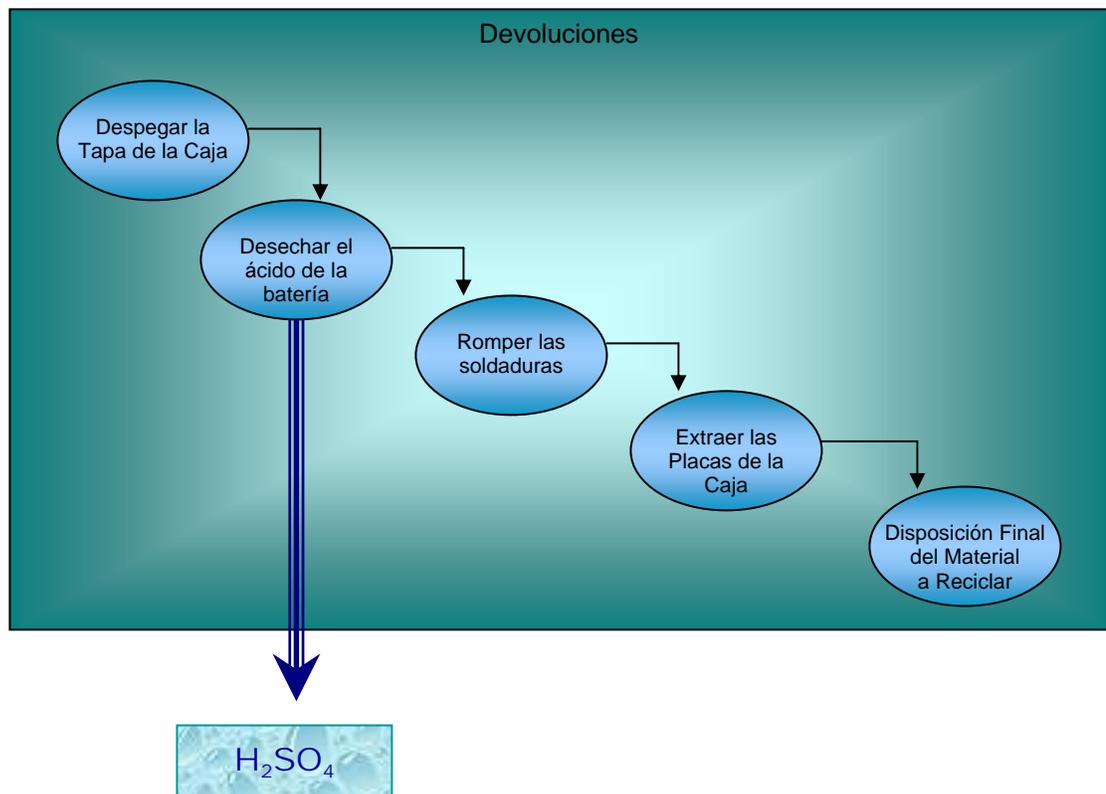
descargas del líquido residual de la planta descritas anteriormente y la fosa contenedora de dicho efluente.



**Figura 4.18:** Sistema de almacenamiento de ácido en el área.



**Figura 4.19:** Tuberías por donde es vertido el efluente generado.



**Figura 4.20:** Generación de efluente en el área de devoluciones.



### IV.3.- IDENTIFICACIÓN DEL TIPO DE DESCARGA, EL MODO Y LA FRECUENCIA DE VERTIDO.

En esta sección se presentan las características de cada una de las descargas de líquido residual generadas en la planta, incluyendo éstas: tipo de descarga (continua o discontinua) y modo de descarga, refiriéndose este parámetro específicamente a las descargas discontinuas, identificando si son almacenadas y posteriormente bombeadas o si son vertidas a la planta de tratamiento en el momento que se generan. También se identifican si las fuentes contaminantes del líquido en cada área son evitables (por ejemplo, falla de máquinas), o previstas (contaminantes que sea imposible evitar porque forman parte del proceso productivo) y por último se presenta la frecuencia con que son vertidas las descargas discontinuas. En la tabla 4.1 se muestran los parámetros descritos anteriormente.

**Tabla 4.1:** Identificación de descargas

<b>Area</b>	<b>Tipo de Descarga</b>	<b>Modo de Descarga</b>	<b>Fuente de Contaminación del Líquido</b>	<b>Frecuencia de Descarga</b>
Llenadora	Discontinua	Almacenado y Vertido	Evitable	3 veces al día
Lavadora	Discontinua	Bombeado al Generarse	Previsto	2 veces a la semana
Baterías Industriales	Discontinua	Almacenado y Vertido	Evitable	1 ó 2 veces a la semana
Baterías Especiales	Discontinua	Almacenado y Vertido	Evitable	3 veces a la semana
Devoluciones	Discontinua	Almacenado y Vertido	Evitable	3 veces a la semana
Mesas de Carga	Continua	-	Evitable	-
Tinas de Baterías Especiales	Discontinua	Bombeado al Generarse	Previsto	2 veces a la semana
Lavado de Cajas de Baterías Especiales	Discontinua	Bombeado al Generarse	Evitable	Mensual
Regeneración de Suavizadores	Discontinua	Bombeado al Generarse	Previsto	2 veces a la semana
Condensado de Hornos	Discontinua	Bombeado al Generarse	Previsto	Diario
Regereración de Desmineralizadores	Discontinua	Bombeado al Generarse	Previsto	1 vez al mes
Empastado	Discontinua	Almacenado y Vertido	Evitable	3 veces al día
Tanque de las Mesas de Carga	Discontinua	Bombeado al Generarse	Previsto	Esporádicamente
Inundación de Mesas de Carga	Discontinua	Bombeado al Generarse	Previsto	Esporádicamente

#### **IV.4.- ELABORACIÓN DEL PLAN DE MUESTREO.**

Conocida la frecuencia con que se genera cada descarga y teniendo en cuenta que el proceso productivo ejecutado en la planta es siempre el mismo (no varía el tipo de producto ni la cantidad producida en el año), se decidió elaborar un plan de trabajo para ser ejecutado en cinco semanas, cuyo objetivo principal sería la toma de muestras para realizar la medición de caudales y la caracterización de cada descarga.

La frecuencia con la que se decidió tomar las muestras que permitirían estimar los caudales se basó en el tipo de descarga (continua o discontinua). A las descargas discontinuas se les realizaría medición de caudal cada vez que se generaban, exceptuando sólo una descarga diaria del área de llenado que se realiza en horas de la noche; en las descargas continuas se mediría el caudal tres veces al día durante las cinco semanas en las que estaba estructurado el plan de muestreo.

La continuidad con que se tomarían las muestras que serían caracterizadas, se determinó tomando en cuenta el número de descargas, la frecuencia con que se generaban las mismas y la cantidad de parámetros a analizar. Se decidió tomar las muestras dos veces a la semana, mientras que en aquellas descargas que se producen con menos frecuencia (menos de 2 veces a la semana) se tomarían las muestras al momento de generarse el vertido.

Debido a que se tienen dos descargas que son vertidas eventualmente (no tienen una frecuencia determinada), sólo se lograron caracterizar doce descargas. A continuación se presenta en la tabla 4.2, en forma detallada y breve la estructura del plan de muestreo, que abarcó la medición de caudales y la toma de muestras que debían ser analizadas.

**Tabla 4.2:** Plan de Muestreo

Área	Frecuencia de la descarga	Muestras para Caudal		Muestras para análisis	
		Frecuencia para la toma de muestras	N° total de muestras	Frecuencia para la toma de muestras	N° total de muestras
Llenadora	3 veces al día	2 veces al día	50	Dos veces a la semana	10
Lavadora	2 veces a la semana	Al Generarse la Descarga	10	Dos veces a la semana	10
Baterías Industriales	1 ó 2 veces a la semana	Al Generarse la Descarga	10	Dos veces a la semana	10
Baterías Especiales	3 veces a la semana	Al Generarse la Descarga	15	Dos veces a la semana	10
Devoluciones	3 veces a la semana	Al Generarse la Descarga	15	Dos veces a la semana	10
Mesas de Carga	Continua	3 veces al día	75	Dos veces a la semana	10
Tinas de Baterías Especiales	2 veces a la semana	Al Generarse la Descarga	10	Dos veces a la semana	10
Lavado de Cajas de Baterías Especiales	Mensual	Al Generarse la Descarga	1	Al Generarse la Descarga	1
Regeneración de Suavizadores	2 veces a la semana	Al Generarse la Descarga	10	Dos veces a la semana	10
Condensado de Hornos	Diario	Al Generarse la Descarga	25	Dos veces a la semana	10
Regereración de Desmineralizadores	Mensual	Al Generarse la Descarga	1	Al Generarse la Descarga	1
Empastado	3 veces al día	2 veces al día	50	Dos veces a la semana	10

#### **IV.5.- MEDICIÓN DE CAUDALES.**

Al ejecutar la toma de muestras para la medición de caudal, tal y como había sido establecido en el plan de muestreo, se determinó el caudal en litros / día de cada descarga, y volumen total de líquido vertido a la planta de tratamiento al momento de generarse las mismas.

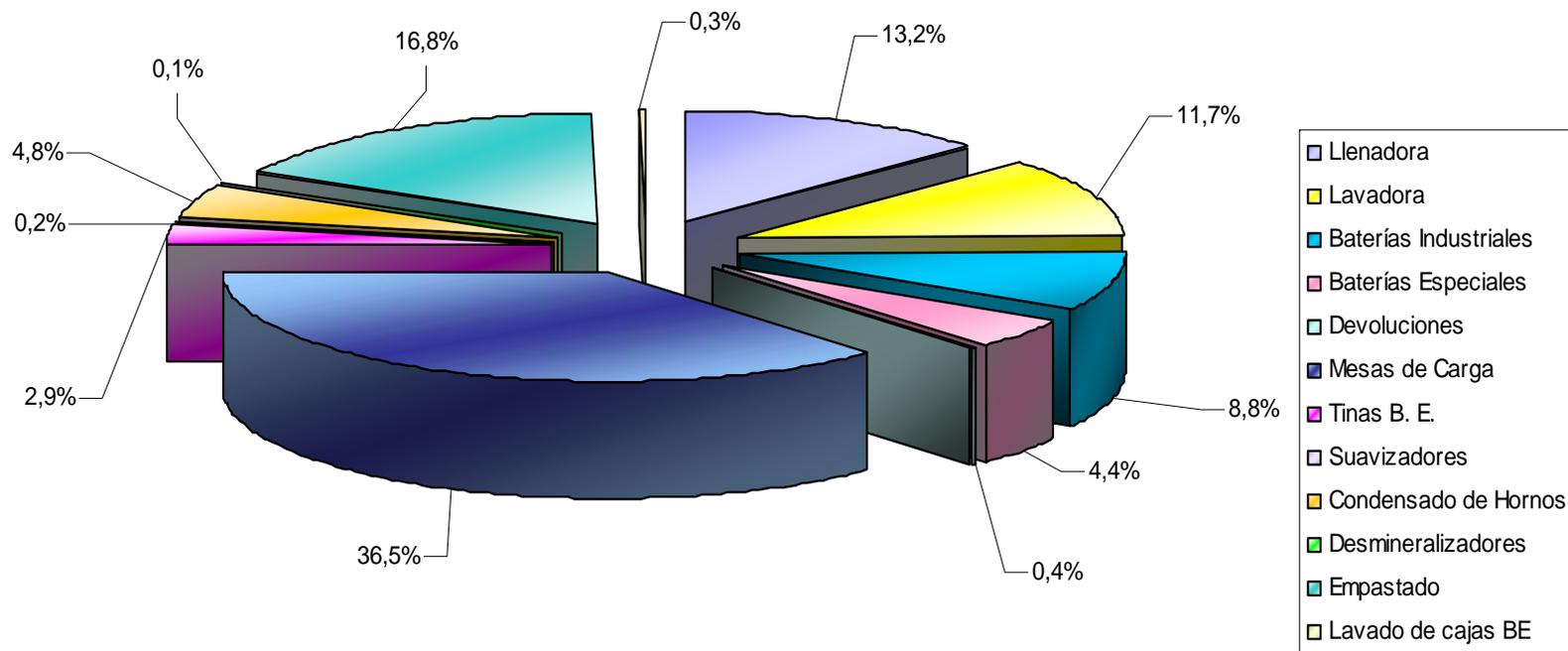
En la tabla 4.3 se presenta, el volumen total de líquido vertido a la planta de tratamiento en el momento de realizarse las descargas y el caudal diario generado en cada área de la planta. En la figura 4.22 se expresa gráficamente el aporte porcentual en volumen de cada descarga a la planta de tratamiento.

Se observa que el mayor aporte de agua residual a la planta de tratamiento proviene del área de las mesas de carga, representando éste un 36,5% del efluente final; seguida esta descarga por las áreas de empastado y llenado, contribuyendo en un 16,8 y 13,2% respectivamente.

Las corrientes que aportan menor cantidad de líquido a la planta de tratamiento son: la regeneración de suavizadores y desmineralizadores, el lavado de cajas de baterías especiales y el efluente de devoluciones, cuya sumatoria representa sólo un 1% del efluente final.

**Tabla 4.3:** Determinación de Caudales

Area	Frecuencia de descarga	Volumen Total vertido al momento de la descarga (m3)	Caudal (L/d)
Llenadora	3 veces al día	1,2	3600
Lavadora	2 veces a la semana	8	3200
Baterías Industriales	1 ó 2 veces a la semana	12	2400
Baterías Especiales	3 veces a la semana	2	1200
Devoluciones	3 veces a la semana	0.233	100
Mesas de Carga	Continua	1,5	8000 ± 2000
Tinas de Baterías Especiales	2 veces a la semana	2,7	800
Lavado de Cajas de Baterías Especiales	Mensual	2,3	80 ± 10
Regeneración de Suavizadores	2 veces a la semana	20	55
Condensado de Hornos	Diario	1,3	1300
Regeneración de Desmineralizadores	Mensual	20	28
Empastado	3 veces al día	4,6	4600



**Figura 4.23:** Aporte porcentual de efluentes.

#### **IV.6.- CARACTERIZACIÓN DE LAS DESCARGAS.**

En esta sección serán presentados los resultados obtenidos en la medición de los parámetros físicos y químicos de las muestras tomadas en cada descarga vertida a la planta de tratamiento y del efluente final (mezcla de todas las descargas).

A continuación se presentan en la tabla 4.4 los resultados obtenidos al medir temperatura y turbidez.

**Tabla 4.4:** Parámetros físicos

<b>Área</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Turbidez (UNF)</b>
Llenadora	26,2	62,3
Lavadora	26,6	7,5
Baterías Industriales	26,7	29,8
Baterías Especiales	25,8	41,3
Devoluciones	25,5	26,2
Mesas de Carga	25,5	47,1
Tinas de Baterías Especiales	26,9	1,2
Lavado de Cajas de Baterías Especiales	26,3	27,1
Regeneración de Suavizadores	28,8	12,0
Condensado de Hornos	32,9	23,5
Regereración de Desmineralizadores	27,8	10,0
Empastado	26,8	92,4
Efluente Final	25,9	45,8

La temperatura máxima de las descargas fue de 33°C. Teniendo en cuenta que la temperatura en Valencia oscila alrededor de los 30°C, se cumple lo establecido en la normativa ambiental (Decreto 3219 de la Gaceta Oficial de la República de Venezuela N° 5305), que indica que la variación de la temperatura de la descarga con respecto a la cloaca receptora, no debe exceder los 5°C

La turbidez de las descargas osciló en un rango bastante amplio (entre 5 y 90 UNT), sin embargo, todas se encuentran por debajo del límite que establece la normativa ambiental, 250 UNT.

En la tabla 4.5 se presentan los resultados promedios de los parámetros físicoquímicos medidos a las muestras: pH, sulfatos (mg/l), cloruros (mg/l), conductividad (ms/cm), dureza (mg/l de carbonato de calcio) y calcio(mg/l).

Se evidencia, que el grado de acidez del efluente esté relacionado con la concentración de sulfatos, lo que a su vez está relacionado con la conductividad, ya que la disminución del pH del líquido es ocasionada por la inserción de ácido sulfúrico al mismo. También se observa que 8 de las 12 descargas tienen un pH alrededor de 1, lo que ocasiona que se tenga un vertido ácido y rico en sulfatos a la planta de tratamiento.

La concentración de cloruro no pudo ser determinada en las descargas generadas por la regeneración de los equipos de intercambio iónico encargados de suavizar y los desmineralizar el agua, ya que los agentes químicos empleados en este proceso son cloruro de sodio (NaCl) y ácido clorhídrico (HCl) respectivamente, lo que eleva a niveles excesivos la concentración de cloruros de dicho efluente. En el resto de las muestras la concentración de cloruros estuvo debajo del límite máximo establecido en la normativa ambiental (300 ppm).

**Tabla 4.5: Parámetros físico-químicos**

Área	pH	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (mg/l)	Conductividad (mS/cm)	Cl (mg/l)	Sólidos (mg/l)	Dureza (mg/l de CaCO <sub>3</sub> )	Ca <sup>+2</sup> (mg/l)
Llenadora	0,5	8897	175,7	17,2	Interferencia	Interferencia	72,4
Lavadora	6,4	4105	1,8	46,9	1112	728	256,2
Baterías Industriales	0,8	7379	173,5	33,9	Interferencia	Interferencia	70,7
Baterías Especiales	1,0	6074	134,4	23,7	Interferencia	Interferencia	81,1
Devoluciones	0,1	26423	788,7	2,3	Interferencia	Interferencia	12,1
Mesas de Carga	0,8	3811	32,1	34,7	1860	882	174,6
Tinas de Baterías Especiales	1,8	2053	164,8	6,5	2664	26	3,5
Lavado de Cajas de Baterías Especiales	0,9	7500	102,5	4,8	Interferencia	Interferencia	13,2
Regeneración de Suavizadores	6,9	318	61,4	Interferencia	55456	Interferencia	Interferencia
Condensado de Hornos	8,9	298	1,6	39,1	1108	74	7,3
Regeneración de Desmineralizadores	0,4	205	83,1	Interferencia	60083	Interferencia	Interferencia
Empastado	10,7	648	1,3	18,3	936	218	54,1
Efluente Final	1,6	7353	10,5	79,2	Interferencia	342	98,8

Los sólidos totales no se pudieron determinar en las muestras tomadas en las áreas de: llenado, baterías industriales y baterías especiales, debido a la presencia de trazas de grasa generadas por el uso de gasolina en el mantenimiento de las máquinas; y en devoluciones y lavado de cajas de baterías especiales, ya que este efluente contiene un porcentaje bastante elevado de ácido sulfúrico (cuyo punto de ebullición es 304°C). En consecuencia, en el efluente final (la mezcla de todas las descargas que entran a la planta de tratamiento) tampoco se pudo determinar la concentración de sólidos totales.

En las descargas donde fue posible realizar la medición de sólidos, se observó que se tienen concentraciones muy cercanas al límite máximo establecido en la normativa ambiental (1600 mg/l), exceptuando el efluente de la regeneración de suavizadores y desmineralizadores, que presentan concentraciones excesivas de sólidos totales, debido al uso de cloruro de sodio en dicho procedimiento.

La concentración de la dureza, resultó bastante elevada en siete de las doce descargas analizadas, resultando bastante imprecisa su medición empleando el método de titulación, por lo que se decidió medir calcio a las muestras por absorción atómica, demostrando que el efluente es un agua dura.

A todas las muestras se les efectuó prueba de materia orgánica aplicando el método del permanganato de potasio. Ninguna muestra manifestó presencia de materia orgánica, así mismo, se les realizó medición de nitrógeno en forma de amoníaco aplicando el método de Nessler, y todas presentaron concentraciones por debajo de los 2ppm.

En la tabla 4.6 se presentan los resultados obtenidos al medir la concentración de diversos metales en las muestras: plomo (Pb), hierro (Fe), antimonio (Sb), manganeso (Mn), cobre (Cu), zinc (Zn) y níquel (Ni). Se observa que, todas las descargas, a excepción de la regeneración de desmineralizadores, exceden los niveles de plomo establecidos en la normativa ambiental (Decreto 3219 de la Gaceta Oficial de la República de Venezuela N° 5305), sin embargo, es importante destacar que el efluente proveniente del empastado y del condensado de hornos presenta unas concentraciones bastante elevadas de plomo, alrededor de los 17 ppm.

El manganeso, en todas las descargas estuvo debajo de los 10 ppm establecidos en la normativa ambiental. El cobre total excedió en cinco descargas los 0,5 ppm establecidos en la normativa, los niveles máximos se alcanzaron en el efluente de baterías especiales y de las mesas de carga, con concentraciones alrededor de los 2 ppm. La concentración de zinc excedió los 5 ppm establecidos en la normativa ambiental, en cuatro descargas; cabe destacar, que en efluente generado en el área de baterías especiales, presentó una concentración alrededor de 28 ppm, sobrepasando más de 5 veces el nivel máximo permitido. El níquel, sólo presentó concentraciones altas en el efluente generado en el área de la llenadora, excediendo los 1 mg/l establecidos en la normativa. El hierro presentó niveles elevados en cuatro descargas, sobresaliendo, el área de baterías especiales, que presentó concentraciones alrededor de los 120 ppm, que exceden de forma excesiva los 25 ppm establecidos en la normativa ambiental.

En la tabla 4.7 se presentan los límites establecidos en el decreto 3219 de la Gaceta Oficial de la República de Venezuela N° 5305 para todos los parámetros que fueron medidos al efluente.

**Tabla 4.6:** Concentración de metales

Área	Pb <sup>+2</sup> (mg/l)	Fe (mg/l)	Sb (mg/l)	Mn (mg/l)	Cu (mg/l)	Zn <sup>+2</sup> (mg/l)	Ni (mg/l)
Llenadora	4,27	47,19	2,17	0,60	0,67	9,90	1,28
Lavadora	0,93	0,07	0,16	0,01	0,01	0,12	NDet
Baterías Industriales	5,45	67,78	2,11	0,55	1,04	4,76	0,08
Baterías Especiales	6,09	119,94	1,49	1,26	2,76	28,28	0,78
Devoluciones	5,37	20,85	8,66	0,31	0,16	3,81	0,41
Mesas de Carga	3,49	32,97	0,93	0,50	2,62	5,38	0,72
Tinas de Baterías Especiales	3,16	0,39	0,12	0,02	0,00	0,46	NDet
Lavado de Cajas de Baterías Especiales	4,73	0,76	0,08	0,05	0,20	0,53	NDet
Regeneración de Suavizadores	5,65	3,29	6,54	0,49	0,17	4,09	0,30
Condensado de Hornos	16,80	0,29	0,04	0,00	0,01	0,09	NDet
Regeneración de Desmineralizadores	0,05	5,75	2,824	0,154	0,63	5,98	0,012
Empastado	17,18	0,29	0,17	0,00	0,00	0,12	NDet
Efluente Final	5,91	8,73	0,63	0,07	0,14	0,92	NDet

NDet: No detectable.

**Tabla 4.7:** Normativa ambiental

<b>Parámetros Físico-Químicos</b>	<b>Límites máximos o Rangos</b>
Turbiedad	Menor de 250, UNT
pH	6-9
Sulfatos	400 mg/l
Cloruros	300 mg/l
Sólidos Totales	1600 mg/l
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)	350 mg/l
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	700 mg/l
Nitrógeno Total	40 mg/l
Plomo Total	0,5 mg/l
Hierro Total	25 mg / l
Manganeso Total	10 mg/l
Cobre Total	0,5 mg/l
Zinc	5 mg/l
Níquel Total	1 mg/l

Fuente: Gaceta Oficial No. 5305. Decreto 3219, 1999

#### **IV.7.- DETERMINACIÓN DEL APOORTE DE AQUELLOS CONTAMINANTES QUE NO CUMPLEN CON LA NORMATIVA AMBIENTAL**

Una vez conocido el resultado de las caracterizaciones de cada descarga y el aporte porcentual en volumen de cada una de éstas a la planta de tratamiento, se determinó que los contaminantes que tienen niveles críticos son los sulfatos y el plomo. En esta sección se presenta el resultado de los balances de masa que permitieron determinar el aporte porcentual de sulfatos y de plomo que tiene cada descarga al efluente final; se presentan también cálculos estimados tomando en cuenta las concentraciones

máximas obtenidas en dichos contaminantes en las cinco semanas de caracterizaciones, ya que al evaluar una posible solución al problema (prevención o control), se debe tomar en cuenta el escenario más desfavorable con el fin de garantizar la eficiencia del sistema.

En la tabla 4.8, se expresan los resultados obtenidos al desarrollar los balances de masa con las concentraciones, promedio y máxima, de sulfatos en cada descarga. Al comparar estos valores teóricos con los resultados obtenidos en las caracterizaciones del efluente final, se observa que no hay discrepancia; ya que la concentración máxima de sulfatos calculada fue 7428 ppm y el promedio de las mediciones efectuadas a las muestras analizadas fue 7353 ppm.

La figura 4.24 representa gráficamente, los niveles de sulfatos de cada descarga. En el gráfico se puede observar que, de las catorce descargas de líquido residual que son vertidas a la planta de tratamiento, ocho exceden en forma desproporcionada los niveles de sulfatos establecidos en la normativa ambiental (Decreto 3219 de la Gaceta Oficial de la República de Venezuela N° 5305); representando éstas, el 78,1% del efluente que es vertido a la planta de tratamiento, lo que hace que el efluente final se aleje del límite permitido.

A continuación se explican los resultados expresados en la tabla 4.8 y en la figura 4.24, considerando en orden decreciente las concentraciones de sulfatos.

1. El nivel más crítico se obtuvo en el área de devoluciones, ya que este efluente es propiamente ácido diluido (densidad 1230 g/l); aunque esta descarga sólo constituye el 0,4% del efluente que es vertido a la planta de

**Tabla 4.8:** Aporte de sulfatos al efluente final

Area	Valores Promedio (calculados)			Valores Máximos (medidos)		
	pH	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (ppm)	Aporte de SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> al Efluente Final (ppm)	pH	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (ppm)	Aporte de SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> al Efluente Final (ppm)
Llenadora	0,5	8897	1170	0,3	15498	2039
Lavadora	6,4	4105	480	6,4	7790	911
Baterías Industriales	0,8	7379	647	0,31	7733	678
Baterías Especiales	1,0	6074	266	0,55	7671	336
Devoluciones	0,1	26423	97	0	27694	101
Mesas de Carga	0,8	3811	1393	0,2	8155	2980
Tinas de Baterías Especiales	1,8	2053	60	1,7	4694	137
Lavado de Cajas de Baterías Especiales	0,9	7500	22	0,4	8000	23
Regeneración de Suavizadores	6,9	318	1	6,6	415	1
Condensado de Hornos	8,9	298	14	8,7	335	16
Regeneración de Desmineralizadores	0,4	205	0	0,5	205	0
Empastado	10,7	648	109	10,5	1213	204
Efluente Final	1,8	-	4259	1,5	-	7428

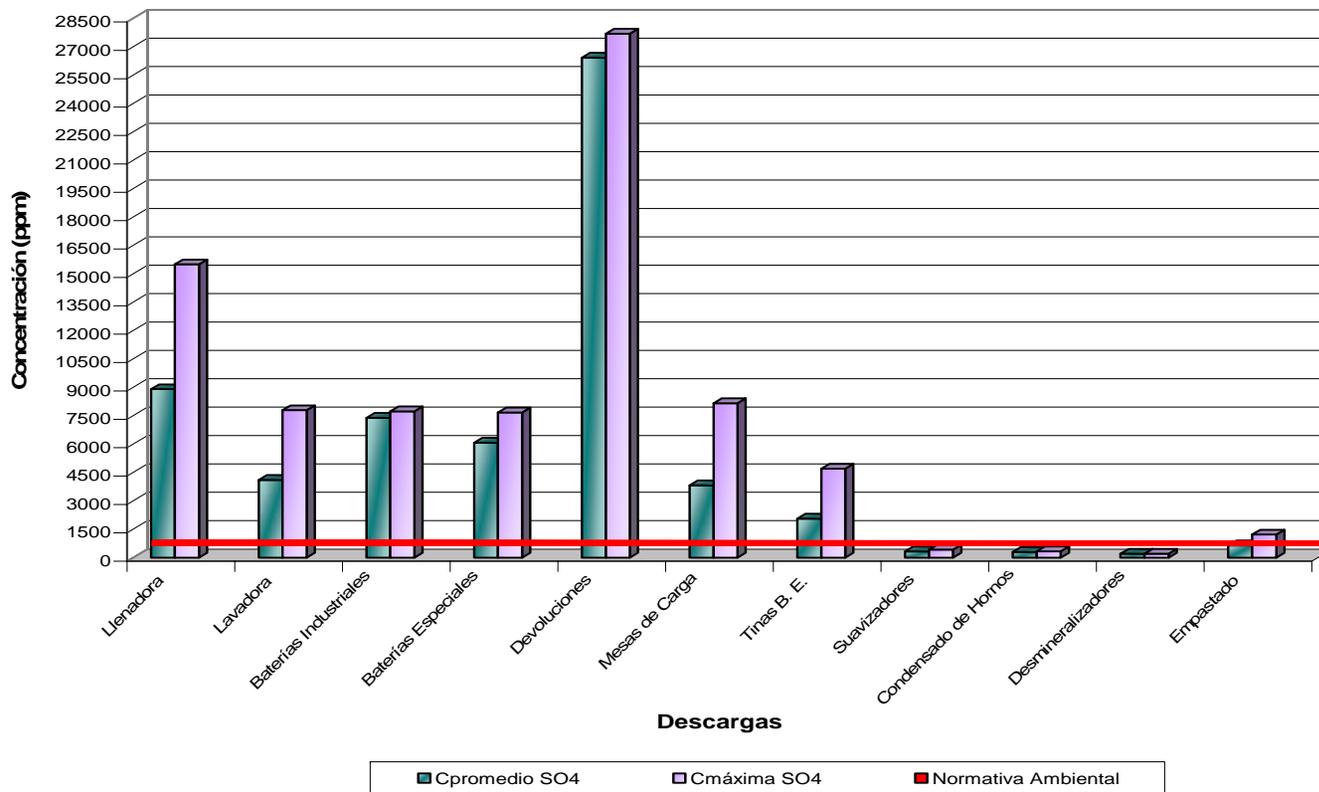


Figura 4.24: Concentración de sulfatos en cada descarga de líquido

tratamiento, presenta niveles desproporcionados de sulfatos, alrededor de los 30.000 ppm.

2. En segundo lugar se encuentra el área de llenado, que representa un 13,2% del efluente total, teniendo una concentración de sulfatos, alrededor de los 9000 ppm, representando esto un aporte bastante significativo en el incremento de los niveles de sulfatos en el efluente final.
3. En tercer lugar se ubican las descargas generadas en las áreas de baterías industriales y especiales y el lavado de cajas de carga seca, con una concentración de sulfatos alrededor de los 7000 ppm, representando éstas el 13,5% del efluente vertido a la planta de tratamiento.
4. En cuarto lugar, se encuentran las descargas generadas en las mesas de carga y en la lavadora, con una concentración de sulfatos alrededor de los 4000 ppm, representando éstas el 48,2%, un aporte considerablemente significativo del efluente vertido a la planta de tratamiento.
5. En quinto lugar se encuentra el líquido vertido al cambiar el agua de las tinajas de baterías especiales, con una concentración de sulfatos, alrededor de los 2000 ppm, representando esta descarga el 2,9% del efluente que entra a la planta de tratamiento.
6. Por último, se encuentra el área de empastado, que representa el 16,8% del efluente total de la planta, con una concentración de 600 ppm, aunque esta descarga no excede en gran proporción los niveles de sulfatos, cabe destacar que se encuentran por encima de los 400 ppm establecidos en la normativa ambiental.

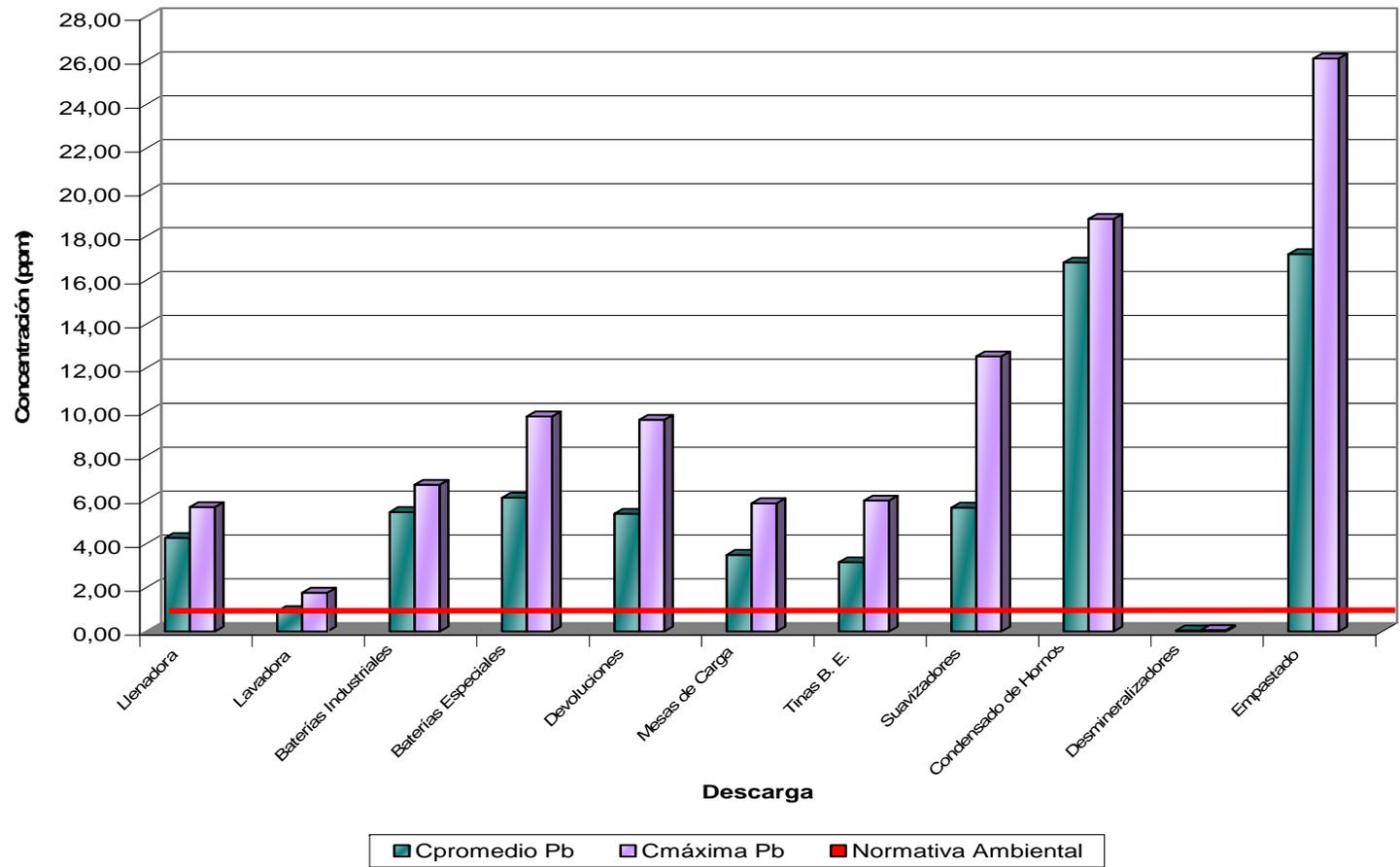
Con el resultado obtenido en este análisis, se logró ubicar las áreas “problema”, que generan los niveles excesivos de sulfatos en el efluente final de Acumuladores Titán; siendo éste un aporte de suma importancia para poder llevar a cabo el objetivo principal de este Trabajo Especial de Grado.

Así mismo es vital considerar la concentración de plomo en el efluente, ya que al ser uno de los principales compuestos que forman la batería, y trabajar con éste en diversas áreas de la planta, se presentan niveles bastante elevados de este contaminante en el efluente final, por tal motivo, se desarrollaron balances de masa que permitieron determinar la cantidad de plomo que aporta cada descarga al efluente final.

En la figura 4.25, se observa que, todas las descargas, a excepción de la regeneración de desmineralizadores, exceden los niveles de plomo establecidos en la normativa ambiental (Decreto 3219 de la Gaceta Oficial de la República de Venezuela N° 5305).

Sin embargo, es importante destacar que el efluente proveniente del empastado y del condensado de hornos presenta unas concentraciones bastante elevadas de plomo, alrededor de los 17 ppm, representando estas descargas el 21,6% del efluente total vertido a la planta de tratamiento. El líquido generado en la lavadora, que representa el 11,7% del efluente final, contiene alrededor de 0,9 ppm de plomo, sin embargo este nivel excede los 0,5 ppm establecidos en la normativa ambiental.

Los niveles de plomo en el resto de las descarga, oscilan alrededor de los 3 y 5 ppm, representando éstas el 67% del líquido vertido a la planta de tratamiento. De esta forma queda demostrado por qué los niveles de plomo en el efluente final oscilan alrededor de los 6 ppm.



**Figura 4.24:** Concentración de plomo en cada descarga de líquido

Al comparar el resultado de los balances de masa con los valores obtenidos en las caracterizaciones del efluente final, se observa que hay similitud; ya que la concentración promedio de plomo calculada fue 6,51 ppm y el promedio de las mediciones efectuadas a las muestras analizadas fue 5,91 ppm. Todos estos resultados se presentan detalladamente en la tabla 4.9.

**Tabla 4.9:** Aporte de plomo al efluente final

Área	Valores promedio (calculados)		Valores máximo (medidos)	
	Pb <sup>+2</sup> (ppm)	Aporte de Pb <sup>+2</sup> al Efluente Final (ppm)	Pb <sup>+2</sup> (ppm)	Aporte de Pb <sup>+2</sup> al Efluente Final (ppm)
Llenadora	4,27	0,56	5,672	0,75
Lavadora	0,93	0,11	1,77	0,21
Baterías Industriales	5,45	0,48	6,684	0,59
Baterías Especiales	6,09	0,27	9,794	0,43
Devoluciones	5,37	0,02	9,643	0,04
Mesas de Carga	3,49	1,28	5,84	2,13
Tinas de Baterías Especiales	3,16	0,09	5,962	0,17
Lavado de Cajas de Baterías Especiales	4,73	0,01	5,11	0,01
Regeneración de Suavizadores	5,65	0,01	12,53	0,03
Condensado de Hornos	16,80	0,80	18,79	0,89
Regereración de Desmineralizadores	0,05	0,00	0,07	0,00
Empastado	17,18	2,89	26,09	4,39
<b>Efluente Final</b>		<b>6,51</b>		<b>9,63</b>

***CAPÍTULO V***  
***ELABORACIÓN DE UNA PROPUESTA DE***  
***ADECUACIÓN AMBIENTAL***

### V.I.- MEDIDAS DE PREVENCIÓN PARA DISMINUIR LOS NIVELES DE SULFATOS EN LA FUENTE.

Identificadas las fuentes generadoras de efluentes y obtenidos los resultados de las caracterizaciones de cada descarga, se procedió a evaluar las condiciones del efluente, determinando que el 80 % del líquido rico en sulfatos, proviene de un lavado de pisos; condición que era de suma importancia tener en cuenta, ya que se debía emplear un sistema capaz de absorber todas las variaciones que pudieran ocurrir en las características del agua residual.

La procedencia de dicho líquido hacía descartable la posibilidad de aplicarle un tratamiento y reinsertarlo al sistema como agua para la dilución del ácido de las baterías; ya que un efluente proveniente de un lavado de pisos tiene una probabilidad bastante elevada de que varíe la cantidad de contaminantes que pueda poseer, y esto hace sumamente riguroso, por no decir, prácticamente imposible, aplicar un sistema que permita obtener un agua que cumpla con los requisitos establecidos por control de calidad.

En consecuencia se decidió evaluar una serie de alternativas en cada área de la planta con el objetivo de disminuir las fuentes generadoras de agentes contaminantes. Se determinó que:

- En el área de llenado de baterías automotrices, baterías especiales y baterías industriales, se recomienda hacer una revisión a las máquinas de llenado y cambio de mangueras de las mismas, para evitar derrames de ácido al piso. Otra propuesta en estas áreas es colocar un sistema recolector de ácido, formado por una bandeja de acero inoxidable donde caiga el ácido derramado, que posea un sistema de control de nivel con el objetivo de bombear el líquido a un

tanque de almacenamiento de plástico cuando el ácido sumergido en la bandeja llegue a una determinada altura; y por último el líquido recuperado, ya almacenado sería inyectado nuevamente a las máquinas llenadoras; evitando así los derrames de ácido al piso.

- Se propone segregar la descarga generada en el área de devoluciones y el ácido contaminado de las cajas de carga de baterías especiales, ya que este vertido es ácido contaminado y no se debe disponer a una planta de tratamiento de aguas residuales. Debido al nivel de contaminación del ácido, así como a la no continuidad del efluente, se sugiere hacer un estudio específico con el objetivo de decidir el destino de dicho líquido y el tratamiento asociado.
  
- En las mesas de carga, se recomiendan cambiar las gomas y empacaduras con el fin de evitar los derrames de agua ácida que son generados frecuentemente. En vista de que el agua empleada en este sistema se encuentra en un circuito cerrado, y se le aplica hidróxido de sodio si se acidifica, se recomienda también cambiar el agente neutralizante y aplicar cal, con el objetivo de precipitar los sulfatos y disminuir su concentración en dicho efluente; en consecuencia se tendría que hacer mantenimiento con mayor frecuencia al tanque de almacenamiento del área, ya que la cal genera mayor cantidad de desecho sólido que el hidróxido de sodio.
  
- En el área de empastado, se recomienda implementar el sistema de bombas centrífugas diseñado en el trabajo de investigación realizado por Siher en el año 2005, con la finalidad de disminuir considerablemente la concentración en los niveles de plomo del efluente de dicha área y en consecuencia, obtener mejores resultados

a la hora de aplicar un tratamiento al efluente final debido a la reducción del aporte de este contaminante.

- Se sugiere segregar el efluente proveniente de la regeneración de suavizadores y desmineralizadores, ya que es un líquido rico en agentes químicos y en sólidos totales que perturban el buen funcionamiento de la planta de tratamiento.

A continuación, se presentan en la tabla 5.1 los resultados obtenidos al desarrollar los balances de masa, para determinar las concentraciones de sulfatos en el efluente, estimando las recomendaciones sugeridas. Se resaltan aquellas corrientes donde se vería el efecto de los cambios mencionados. Ya que estos cálculos son sólo un estimado teórico se presentan diversos escenarios variando las concentraciones de sulfatos, donde:

1. 0 ppm: Es el ideal o caso más favorable.
2. 400 ppm: Son condiciones normales de operación o real.
3. 1000 ppm: Sería el dado en caso de una eventualidad, o caso más desfavorable

Las cajas de baterías especiales deben lavarse al cambiar el ácido, por tal motivo, a pesar de que se recomienda segregar el ácido contaminado vertido al canal, se consideran para este caso los mismos escenarios mostrados anteriormente.

Se demuestra que el primer paso que debe dar la empresa para solventar el problema de concentraciones excesivas de sulfatos en el efluente final, es la implementación de las recomendaciones echas anteriormente, que logran la disminución de un 80% en los niveles de sulfatos y la reducción en un 43% del líquido vertido a la planta de tratamiento de aguas residuales.

**Tabla 5.1:** Estimación de niveles de sulfatos implementando mejoras

Área de Descarga	Q (l/d)	Ideal (0ppm)		Real (400ppm)		Imprevisto (1000ppm)	
		SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (ppm)	Aporte SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (ppm)	Aporte SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (ppm)	Aporte SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>
Llenadora	3600	0,0	0,0	400,0	52,6	1000,0	131,6
Lavadora	3200	7789,9	911,0	7789,9	911,0	7789,9	911,0
Baterías Industriales	2400	0,0	0,0	400,0	35,1	1000,0	87,7
Baterías Especiales	1200	0,0	0,0	400,0	17,5	1000,0	43,9
Devoluciones	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Mesas de Carga	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Tinas B. E.	800	4693,9	137,2	4693,9	137,2	4693,9	137,2
Suavizadores	0	0,0	0,0	414,9	0,8	0,0	0,0
Condensado de Hornos	1300	335,0	15,9	335,0	15,9	335,0	15,9
Desmineralizadores	0	0,0	0,0	205,4	0,2	0,0	0,0
Empastado	4600	1213,4	204,0	1213,4	204,0	1213,4	204,0
Lavado de cajas BE	80	0,0	0,0	400,0	1,2	1000,0	2,9
<b>Total</b>	<b>17180</b>		<b>1268,1</b>		<b>1375,6</b>		<b>1534,2</b>

## **V.2.- SELECCIÓN DE TÉCNICAS DE REMOCIÓN DE SULFATOS.**

### **V.2.1.- SELECCIÓN PRELIMINAR DE TÉCNICAS.**

Descartada la posibilidad de reinsertar al sistema el efluente rico en sulfatos como agua de dilución del ácido, se decidió aplicarle un tratamiento, que permitiera remover sulfatos al efluente final (mezcla de todas las descargas).

En la tabla 5.2 se presentan los criterios bajo los cuales se hizo selección de la técnica que se aplicaría a escala de laboratorio.

Analizados los parámetros descritos en dicha tabla se determinó que la técnica que se aplicaría a escala de laboratorio sería neutralización – precipitación. La técnica biológica fue descartada porque no es aplicable con las características (concentración de sulfatos) que posee el efluente de la empresa. El método de evaporación fue descartado ya que para ser aplicado a escala industrial se requiere un espacio que no posee la planta. El intercambio iónico y la ósmosis inversa fueron descartadas, porque su aplicación resulta sumamente costosa tomando en cuenta las características del efluente, ya que se requeriría frecuentemente la regeneración y cambio de resinas y membranas respectivamente, sin embargo, se sugiere su aplicación como un tratamiento posterior a la precipitación – neutralización.

### **V.2.1.- SELECCIÓN DEL AGENTE PRECIPITANTE.**

Seleccionada la técnica que se aplicaría, neutralización - precipitación, se estableció, basándose en la bibliografía, que los reactivos que se emplearían serían:

**Tabla 5.2:** Comparación de criterios en las técnicas aplicables para la remoción de sulfatos.

<b>Factores Técnicos</b>	<b>Neutralización - Precipitación</b>	<b>Técnica Biológica</b>	<b>Intercambio Iónico</b>	<b>Ósmosis Inversa</b>	<b>Evaporación</b>
Concentración Máxima Permisible	No hay límite	2000 ppm (eficiencia del metabolismo de las bacterias sulfato – reductoras)	No tiene. Pero a mayor concentración de sulfatos, mayor es la cantidad de sólidos totales y menor tiempo de vida tienen la resina y la membrana respectivamente.		No hay límite
Espacio Requerido	4 tanques con capacidad de 15 mil litros	Laguna facultativa con volumen de 30 mil litros (mínimo)	El espacio requerido por el equipo	El espacio requerido por el equipo	Piscina con capacidad de 30 mil litros (mínimo)
Residuos Generados	Lodo producto de la precipitación	No aplica	Líquido regenerante de las resinas	Ninguno	Cristales de sulfato contaminado
Frecuencia de Mantenimiento	Depende de la cantidad de lodo generada	No aplica	Frecuente, depende de la concentración de contaminantes en la entrada al sistema		No aplica
Pretratamiento Requerido	No requiere	Neutralización	Filtración	Filtración	No requiere
Costos	Agentes Neutralizantes y Precipitantes	No aplica	Equipo y Resinas	Equipo y Membranas	Combustible

1. Cal ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), para precipitar el sulfatos como sulfato de calcio ( $\text{CaSO}_4$ ).
2. Cloruro de bario ( $\text{BaCl}_2$ ) para precipitar sulfatos como sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ).

Sin embargo, se debía tener en cuenta que era necesaria la aplicación de un agente neutralizante, ya que el cloruro de bario no cumple esa función. Basándose en la evaluación al efluente final realizada por Rodríguez en el año 2005, en la que concluyó que el carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) contribuye de una manera eficiente en la remoción de plomo, y es por lo tanto el agente neutralizante recomendado para tratar el agua residual de la empresa, se decidió efectuar los ensayos aplicando dicho reactivo.

También se aplican compuestos de plomo: cloruro de plomo ( $\text{PbCl}_2$ ) y óxido de plomo ( $\text{PbO}$ ), para precipitar el sulfato como sulfato de plomo ( $\text{PbSO}_4$ ), pero se descartó esta posibilidad, ya que el efluente contiene elevadas concentraciones de plomo, y al aplicar un tratamiento se debe tomar en cuenta también la remoción de dicho contaminante.

### **V.3.- DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE OPERACIÓN.**

#### **V.3.1.- PRECIPITACIÓN CON CAL.**

En esta etapa se determinó la concentración de la solución de cal que se aplicaría como agente neutralizante – precipitante a las muestras y el rango de pH en el que se efectuarían las pruebas. A continuación se presentan los resultados obtenidos en dicha selección.

### V.3.1.1.- Concentración de la solución de cal aplicada.

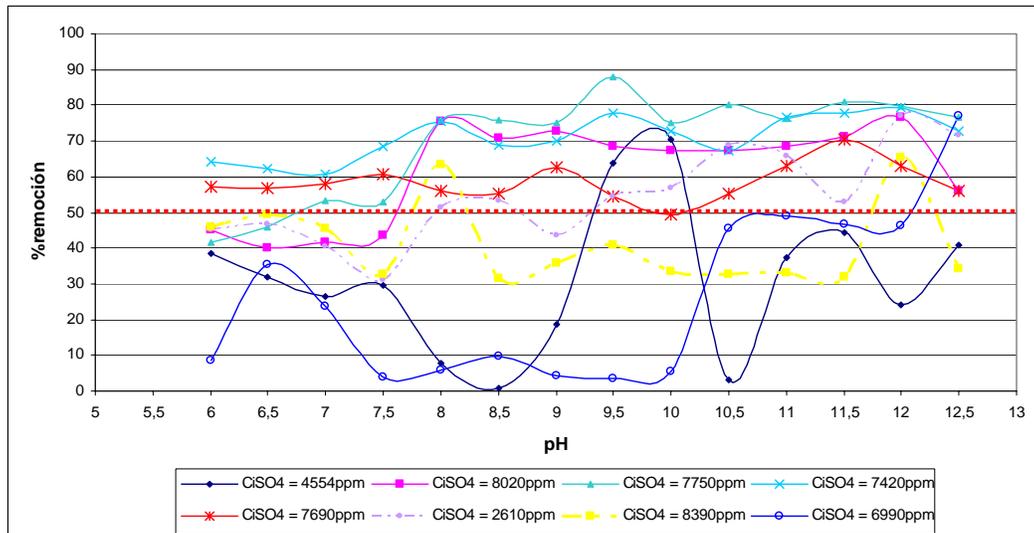
A continuación se presentan en la tabla 5.3 los resultados obtenidos al medir los parámetros analizados para seleccionar la concentración de la solución de cal que se aplicaría a las muestras. Se resalta la solución escogida para realizar los ensayos, la cual tiene una concentración de 10 gr de  $\text{Ca(OH)}_2$  / 100 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada.

**Tabla 5.3:** Parámetros analizados a la solución de cal

Concentración (gr/litro)	Volumen Aplicado (ml)	% Remoción de $\text{SO}_4^{-2}$	Volumen de Lodo (ml)
1,5	1500	31	230
10	1000	32	200
50	700	31	180
100	100	30	150
150	2	18	30
200	1	15	10

### V.3.1.2.- Selección del rango de pH.

Tomando en cuenta la diversidad de resultados obtenidos en los distintos ensayos, como se puede observar en la figura 5.1, se tomó como criterio, para la elección del rango de pH, seleccionar la escala de valores donde el porcentaje de remoción mayor al 50% se repitiera con mayor frecuencia; decidiendo de este modo efectuar las pruebas en un rango de pH entre 8 y 12.



**Figura 5.1:** Evaluación del rango de pH en las pruebas de precipitación con cal

### V.3.2.- PRECIPITACIÓN CON CARBONATO DE SODIO Y CLORURO DE BARIO.

En esta etapa se determinó la concentración de la solución de carbonato de sodio (agente neutralizante) y la dosificación de cloruro de bario (agente precipitante) que se aplicaría a las muestras, también se estableció el rango de pH en el que se efectuarían las pruebas. A continuación se presentan los resultados obtenidos en dicha selección.

#### V.3.2.1.- Concentración de la solución de carbonato de sodio aplicada.

A continuación se presentan en la tabla 5.4 los resultados obtenidos al medir los parámetros analizados para seleccionar la concentración de la solución de carbonato de sodio que se aplicaría a las muestras. Se resalta la solución escogida para realizar los ensayos.

Al aplicar la solución con concentración de 400 gr/litro de H<sub>2</sub>O se observó que con sólo una gota el pH se podía elevar hasta en una unidad, lo que dificultaba obtener con precisión el pH deseado. Por ello, se decidió neutralizar las muestras empleadas en los ensayos con una solución de 250 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / litro de H<sub>2</sub>O destilada.

**Tabla 5.4:** Parámetros analizados a la solución de carbonato de sodio.

Concentración (gr/litro)	Volumen Aplicado (ml)
100	250
250	50
400	1

### V.3.2.2.- Dosificación de cloruro de bario.

A continuación se presentan en la tabla 5.5 los resultados obtenidos al medir la dosificación de cloruro de bario que se aplicaría a las muestras. Se resalta la solución escogida para realizar los ensayos.

**Tabla 5.5:** Selección de la dosificación de cloruro de bario aplicada a 100 ml de muestra.

Volumen Aplicado (ml)	Concentración de Cl <sup>-</sup> en la Muestra Tratada (mg/litro)
10	600
5	300
4	235

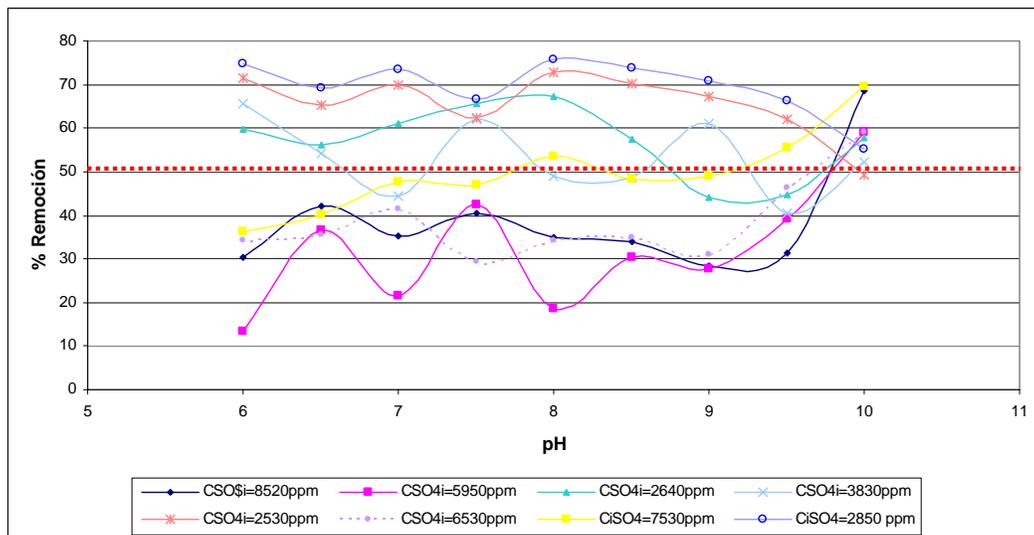
Como se observa en la tabla 5.5, el segundo ensayo se efectuó aplicando 5 ml de solución de  $BaCl_2$  a 100 ml de muestra, obteniendo una concentración de cloruros de 300 ppm, siendo éste el límite máximo permisible en la normativa ambiental. No se consideró conveniente aplicar dicha dosificación, ya que al ocurrir cualquier variación en el sistema (un leve aumento en la concentración de los cloruros), el líquido estaría excediendo la concentración de cloruros permisible, por ello se decidió añadir una dosificación de 4 ml de  $BaCl_2$ / 100 ml de muestra, ya que la concentración de cloruros resultante al aplicar ésta puede absorber una leve variación en las características del efluente, sin exceder el límite establecido en la normativa ambiental.

En las pruebas que se efectuaron para corroborar si la dosificación de cloruro de bario seleccionada era aplicable, se obtuvo como resultado que las concentraciones de cloruros medidas en todos ensayos fluctuaron entre 220 y 240 ppm.

Al evaluar el orden en que debían aplicarse los reactivos, agente neutralizante – agente precipitante o viceversa, se concluyó que esto no interfería en los resultados, por lo tanto se decidió neutralizar primero con  $Na_2CO_3$ , y aplicar posteriormente el  $BaCl_2$ .

#### **V.3.1.1.- Selección del rango de pH.**

Tomando en cuenta la diversidad de resultados obtenidos en los distintos ensayos, como se puede observar en la figura 5.2, y considerando que en 4 de las 8 pruebas realizadas se logró alcanzar un porcentaje de remoción de sulfatos mayor al 50% en todo la serie de pH evaluados; se decidió efectuar los montajes experimentales en un rango de pH entre 6 y 10.



**Figura 5.2:** Evaluación del rango de pH en las pruebas de precipitación con carbonato de sodio y cloruro de bario.

#### V.4.- TÉCNICAS DE REMOCIÓN.

Tomando en cuenta que la concentración de sulfatos en el efluente final oscila entre 2000 y 8500 ppm, se plantearon 3 escenarios al evaluar cada técnica, con el objetivo de determinar la efectividad de las mismas dadas las variaciones que ocurren frecuentemente en el sistema. Las concentraciones iniciales de sulfatos planteadas en los diversos escenarios fueron:

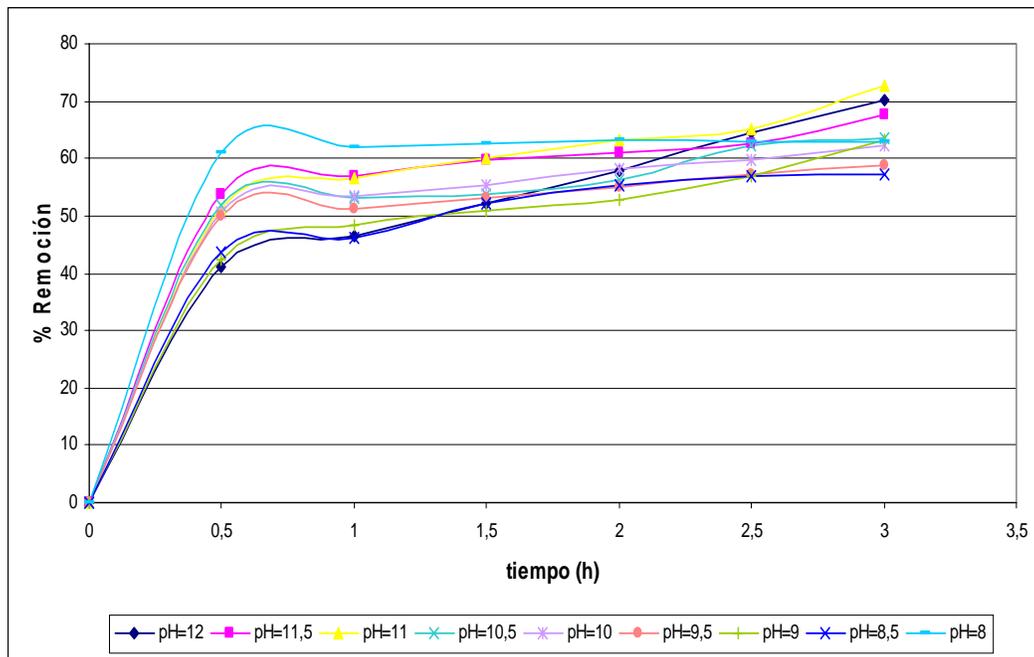
- a) Escenario 1: Alrededor de 8500 ppm.
- b) Escenario 2: Alrededor de 5000 ppm.
- c) Escenario 3: Alrededor de 2500 ppm.

##### **V.4.1.- PRECIPITACIÓN CON CAL.**

A continuación se presentan los resultados obtenidos al evaluar esta técnica.

**Escenario 1:  $C_{SO_4^{2-}} = 8930 \text{ ppm}$  y  $pH = 1,11$**

En la figura 5.3 se representan gráficamente los porcentajes de remoción de sulfatos alcanzados a distintos pH en diferentes períodos de tiempo.



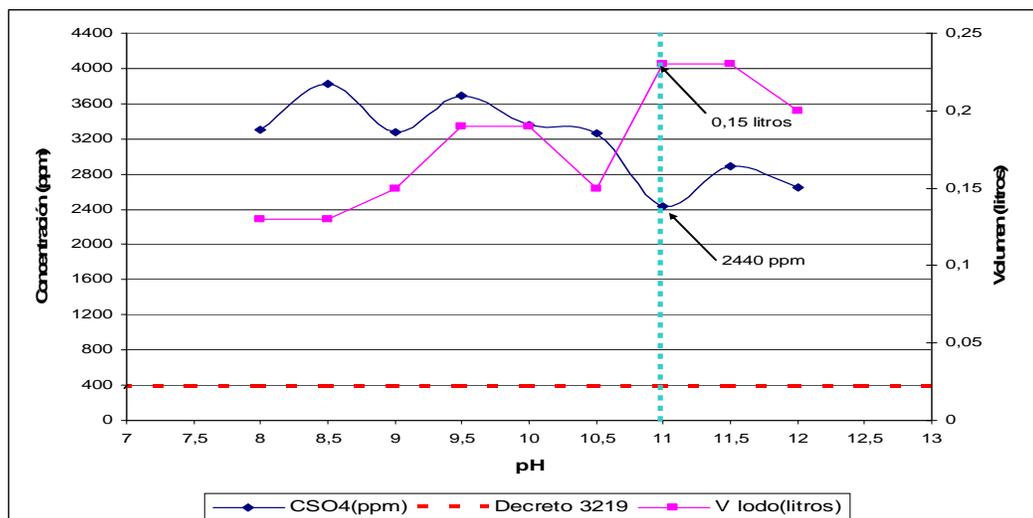
**Figura 5.3:** Efecto del tiempo en la remoción de sulfatos

Se determinó que se obtiene un porcentaje de remoción, entre 40 y 60%, media hora después de haber aplicado la solución de cal a las muestras, sin embargo, se alcanza hasta un 70% de remoción de sulfatos si se deja precipitar durante tres horas el tratamiento aplicado.

Después de la primera hora de tratamiento, se observó que la remoción de sulfatos fue bastante lenta, aumentando este valor entre un 1% y 5% en mediciones realizadas cada media hora. Se estableció que el tiempo óptimo de precipitación es de tres horas.

También se observó que entre pH 11 y 12, se alcanzó el mayor porcentaje de remoción de sulfatos, (alrededor de 70%), sin embargo hay que considerar que este valor se encuentra fuera del rango establecido en la normativa ambiental.

Seguidamente, se evaluó la concentración de sulfato residual y el volumen y características de lodo generado en las muestras en el tiempo óptimo de precipitación (3 horas), lo cual se representa gráficamente en la figura 5.4, resaltando los valores obtenidos en el pH donde se obtiene una mayor remoción de sulfatos.



**Figura 5.4:** Efecto de pH sobre la precipitación de sulfatos y el volumen de lodo generado

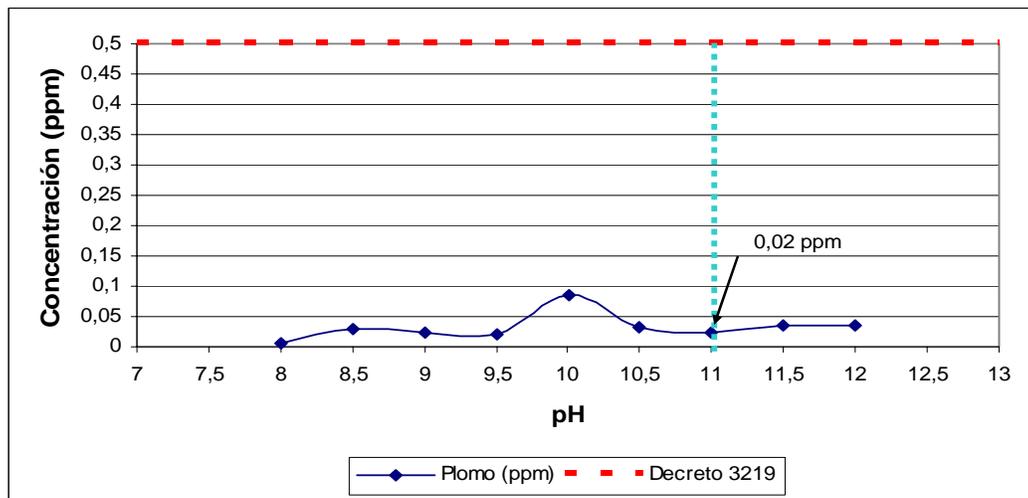
Se logró alcanzar una concentración de sulfato residual de 2440 ppm a pH = 11, sin embargo, esta cantidad excede en un 600% el límite máximo (400 ppm), establecido en la normativa ambiental.

Con respecto al lodo:

- Se observó que a medida que transcurrió el tiempo de precipitación, su volumen se compactó; esto se puede observar en la figura 9.1 del apéndice IX.1.
- La mayor cantidad, se generó a pH = 11,5 y pH = 11 formándose aproximadamente un 20% del volumen de la muestra (200 ml), siendo ésta una cantidad manejable para un desecho sólido a escala industrial.
- Se observó que entre pH 11 y 12 se formaban cristales bastante grandes, de aproximadamente 2 cm, una vez que la muestra tenía 2 horas precipitando, siendo esta una característica que facilita el manejo del residuo generado.
- Entre pH 10,5 y 8, se formó un lodo pastoso durante todo el tiempo que duró precipitando la muestra, sin embargo, este presenta una viscosidad que se puede considerar manejable.

Posteriormente se evaluó la remoción de plomo a las muestras. En la figura 5.5, se representan gráficamente los valores obtenidos en la concentración de residual de este metal, en todo el rango de pH en que se efectuaron los ensayos. Se resalta la concentración de plomo residual obtenida en el pH óptimo de precipitación.

La remoción del plomo, que es uno de los contaminantes críticos del efluente, se consideró óptima, ya que se logró disminuir en un 99% su concentración, en todo el rango de pH evaluado, obteniendo valores por debajo del límite máximo establecido en la normativa ambiental.



**Figura 5.5:** Efecto del pH sobre la remoción de plomo

Determinadas las concentraciones del plomo residual y analizados los parámetros descritos anteriormente, se estableció que el pH óptimo para la aplicación del tratamiento en este ensayo es 11; ya que en este valor se obtuvo el mayor porcentaje de remoción de sulfatos y se alcanzaron concentraciones de plomo residual cercanas a cero.

A continuación se le realizó a la muestra con las condiciones óptimas determinadas una evaluación de la concentración residual de metales: plomo, hierro antimonio, manganeso, zinc y níquel. En la tabla 5.6 se muestran las concentraciones (inicial y residual) y el porcentaje de remoción calculado de todos los metales medidos a la muestra.

Aunque la concentración de todos los metales, excepto el plomo, se encontraba dentro de los límites establecidos en la normativa ambiental en la muestra sin tratar, es importante resaltar que se alcanzó un buen porcentaje de remoción (mayor al 50%) de los mismos.

**Tabla 5.6:** Comportamiento de metales

<b>Metal</b>	<b>Plomo</b>	<b>Hierro</b>	<b>Antimonio</b>	<b>Manganeso</b>	<b>Cobre</b>	<b>Zinc</b>	<b>Níquel</b>
Concentración Inicial (ppm)	5,71	10,15	0,52	0,57	0,48	1,77	0,13
Concentración Residual (ppm)	0,02	0,03	0,23	0,02	0,08	0,13	0,06
Porcentaje de Remoción (%)	99,58	99,69	56,56	97,39	83,82	92,45	56,35

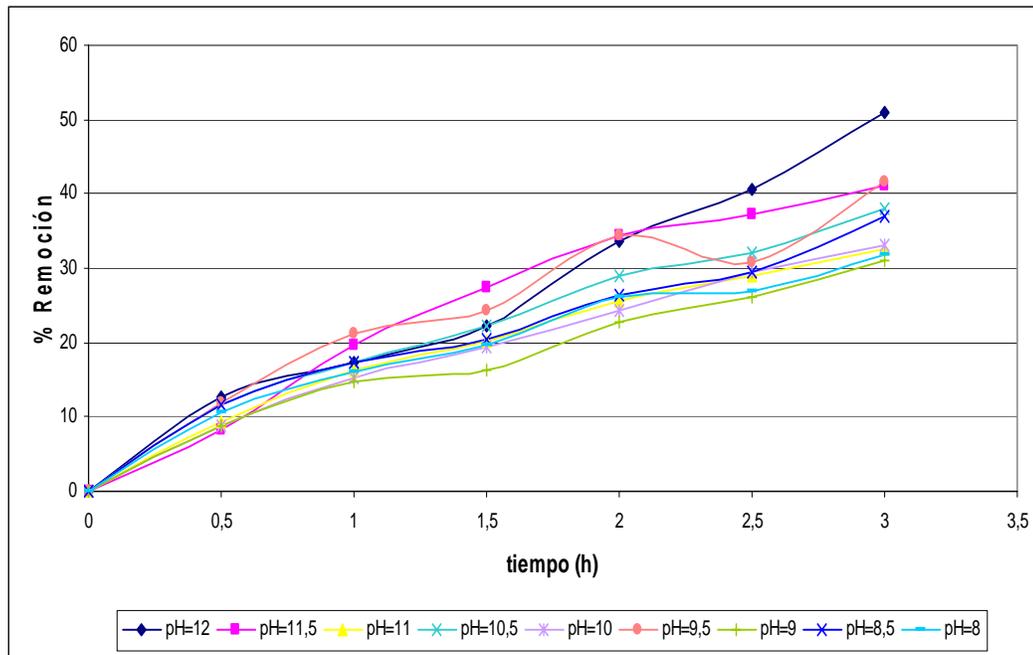
En la tabla 9.1 del apéndice IX.2, se presenta la concentración residual de los metales en todo el rango de pH en el que fue realizado este ensayo.

**Escenario 2:  $C_{SO_4^{2-}} = 4820 \text{ ppm}$  y  $pH = 1,33$**

En la figura 5.6 se representan gráficamente los porcentajes de remoción de sulfatos alcanzados a distintos pH en diferentes períodos de tiempo.

Se obtuvo un aumento lineal del porcentaje de remoción de sulfatos durante todo el tiempo de precipitación, como se puede observar en la figura 5.6, en consecuencia, se estableció que el tiempo óptimo de precipitación es de tres horas.

También se observó que el valor de pH al que se obtiene el mayor porcentaje de remoción de sulfatos es 12, alcanzando un valor de 51%. No obstante, hay que señalar que este pH está fuera del rango establecido en la normativa ambiental (6-9).



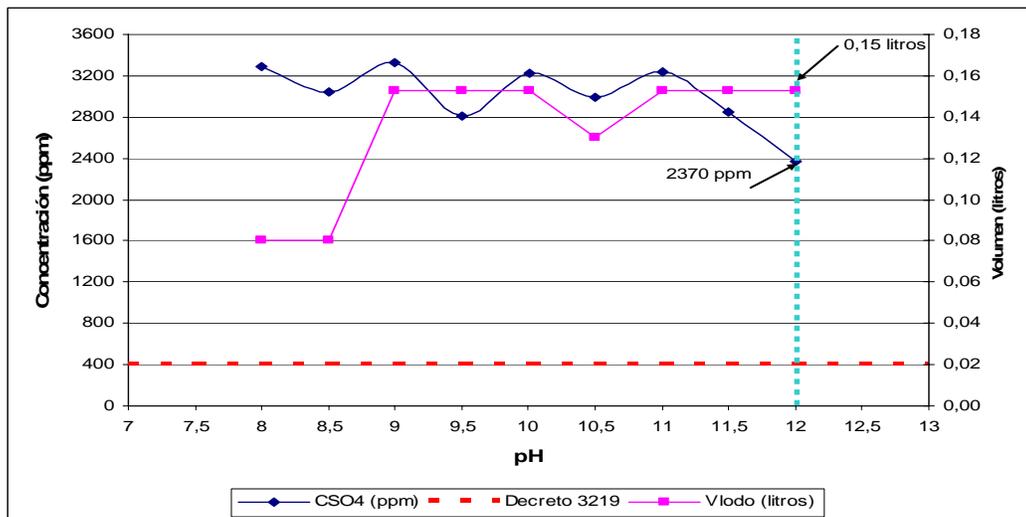
**Figura 5.6:** Efecto del tiempo en la remoción de sulfatos

Posteriormente se evaluó la concentración de sulfato residual y el volumen y características de lodo generado en las muestras en el tiempo óptimo de precipitación (3 horas), lo cual se representa en la figura 5.7, resaltando los valores obtenidos en el pH donde se obtiene una mayor remoción de sulfatos (12).

Se logró alcanzar una concentración de sulfato residual de 2370 ppm, sin embargo, esta cantidad excede en un 600% el límite máximo (400 ppm), establecido en la normativa ambiental

Con respecto al lodo:

- Se observó que a medida que transcurrió el tiempo de precipitación, se compactó; esto se puede observar en la figura 9.2 del apéndice IX.1 que representa gráficamente la formación de lodo en el tiempo de precipitación.



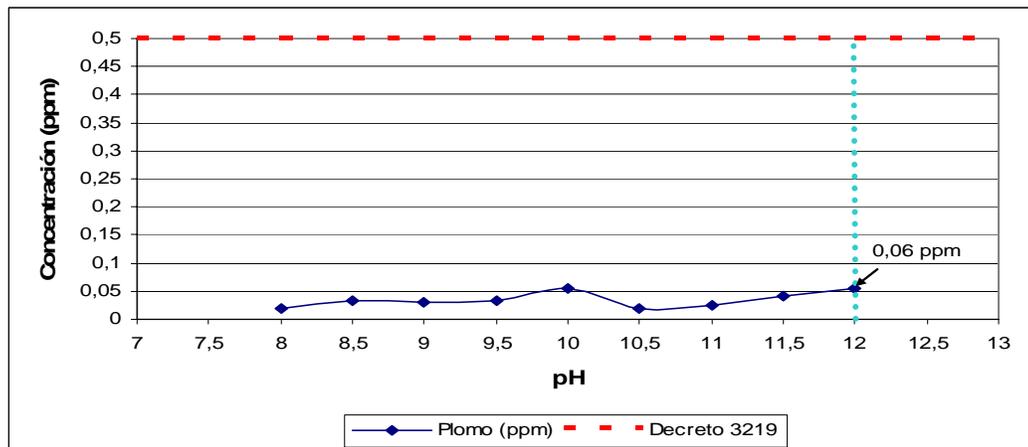
**Figura 5.7:** Efecto del pH sobre la precipitación de sulfatos y el volumen de lodo generado

- La mayor cantidad, se generó entre pH 9 y 12, formándose 150 ml de precipitado, representando esto un 15% del volumen de la muestra, siendo ésta una cantidad manejable para un desecho sólido a escala industrial.
- Se observó que entre pH 10,5 y 12 se formó un lodo pastoso con cristales pequeños, cuya medida era aproximadamente 4 mm, entre pH 8 y 10, el lodo generado fue una especie de arenilla amarillenta.

Seguidamente se evaluó la remoción de plomo a las muestras. En la figura 5.8, se representan gráficamente los valores obtenidos en la concentración de residual de este metal, en todo el rango de pH en que se efectuaron los ensayos. Se resalta la concentración de plomo residual obtenida en el pH óptimo de precipitación.

La remoción del plomo, se consideró excelente, debido a que se logró disminuir en un 99% su concentración (en todo el rango de pH evaluado),

alcanzando valores muy por debajo del límite máximo establecido en la normativa ambiental.



**Figura 5.8:** Efecto del pH sobre la remoción de plomo.

Determinadas las concentraciones de plomo residual y analizados los parámetros descritos en las secciones anteriores, se estableció que el pH óptimo para la aplicación del tratamiento en este ensayo es 12; ya que en este valor se obtuvo el mayor porcentaje de remoción de sulfatos y se alcanzaron concentraciones de plomo residual cercanas a cero.

A continuación se le realizó a la muestra con las condiciones óptimas determinadas una evaluación de la concentración residual de metales: plomo, hierro antimonio, manganeso, zinc y níquel. En la tabla 5.7 se muestran las concentraciones (inicial y residual) y el porcentaje de remoción calculado de todos los metales medidos a la muestra.

La concentración de cobre en la muestra inicial (0,95 ppm), excedía lo establecido en la normativa ambiental, sin embargo, se alcanzó un 95% de remoción, logrando de esta forma que la concentración de este metal en el efluente estuviese por debajo de límite máximo permisible.

**Tabla 5.7:** Comportamiento de metales

<b>Metal</b>	<b>Plomo</b>	<b>Hierro</b>	<b>Antimonio</b>	<b>Manganeso</b>	<b>Cobre</b>	<b>Cinc</b>	<b>Níquel</b>
Concentración Inicial (ppm)	3,71	20,00	0,44	0,41	0,95	2,64	0,23
Concentración Residual (ppm)	0,06	0,04	0,34	0,03	0,07	0,31	0,05
Porcentaje de Remoción (%)	98,52	99,80	22,55	93,87	92,93	88,11	78,88

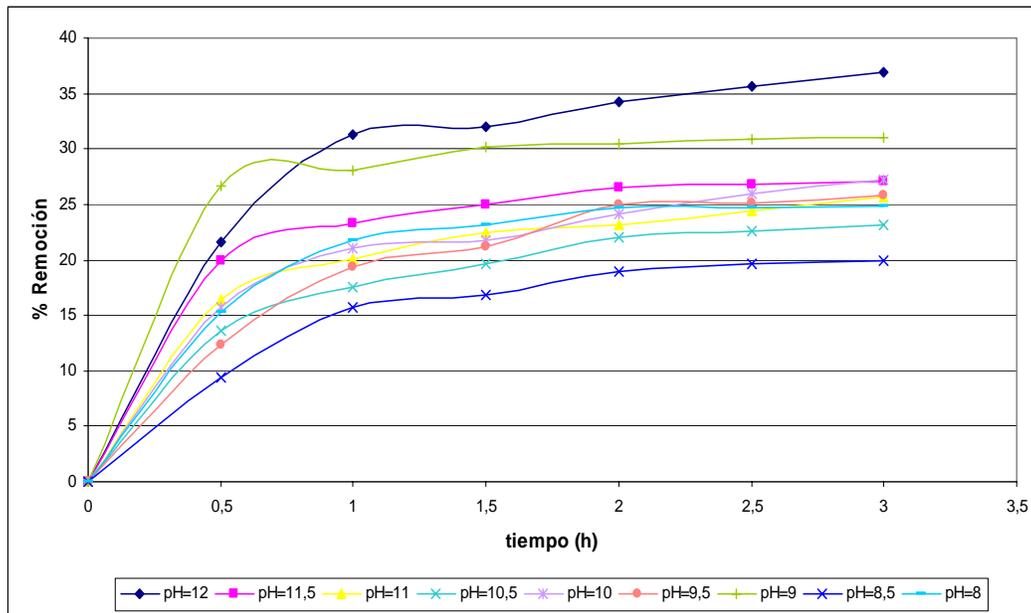
Aunque la concentración de todos los metales, excepto el plomo y el cobre, se encontraba dentro de los límites establecidos en la normativa ambiental en la muestra sin tratar, es importante resaltar que se alcanzó un buen porcentaje de remoción de los mismos (mayor al 75%), excluyendo al antimonio donde sólo se logró precipitar un 22%.

En la tabla 9.2 del apéndice IX.2, se presenta la concentración residual de los metales en todo el rango de pH en el que fue realizado este ensayo.

**Escenario 3:  $C_iSO_4^{2-} = 26500$  ppm y pH = 1,88**

En la figura 5.9 se representan gráficamente los porcentajes de remoción de sulfatos alcanzados a distintos pH en diferentes períodos de tiempo.

Se obtuvo un porcentaje de remoción, entre 20 y 30%, dejando precipitar la muestra durante una hora; en el tiempo posterior se logró incrementar dicho porcentaje sólo entre un 3 y un 7%, por lo que se estableció que el período óptimo de precipitación está entre una y dos horas.

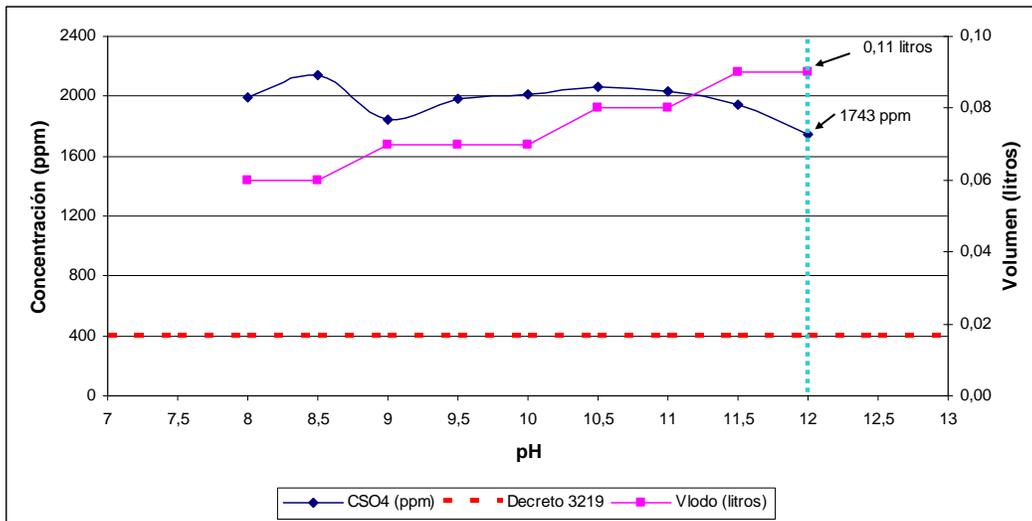


**Figura 5.9:** Efecto del tiempo en la remoción de sulfatos

El mayor porcentaje de remoción, 34%, se obtuvo a pH = 12. No obstante, hay que señalar que este pH está fuera del rango establecido por la normativa ambiental (6-9).

Posteriormente, se evaluó la concentración de sulfato residual y el volumen y características de lodo generado en las muestras, en el tiempo óptimo de precipitación (1-2 horas), lo cual se representa gráficamente en la figura 5.10, resaltando los valores obtenidos en el pH donde se obtiene una mayor remoción de sulfatos (12).

Se logró alcanzar una concentración de sulfato residual de 1743 ppm, sin embargo, esta cantidad cuadruplica el límite máximo permisible en la normativa ambiental.



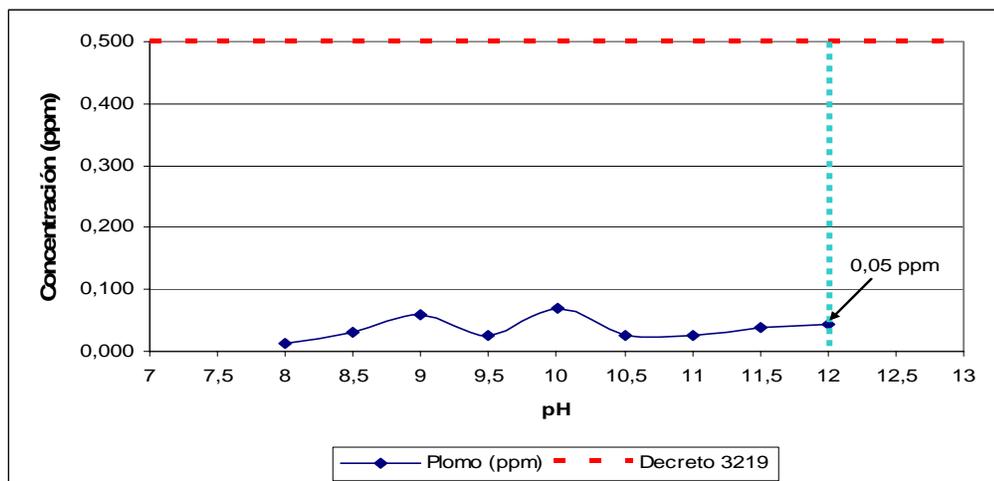
**Figura 5.10:** Efecto del pH sobre la precipitación de sulfatos y el volumen de lodo generado

Con respecto al lodo:

- Se observó que a medida que transcurrió el tiempo de precipitación, su volumen se compactó; esto se puede observar en la figura 9.3 del apéndice IX.1.
- El mayor volumen, se generó a pH 12 y 11,5, formándose una cantidad aproximada de 0,12 litros de lodo, sin embargo, esta cantidad no excedió en gran proporción el volumen de lodo generado en el resto de las muestras.
- En todas las muestras (pH entre 8 y 12), el lodo generado fue una especie de arenilla amarillenta.

A continuación se evaluó la remoción de plomo a las muestras. En la figura 5.11, se representan gráficamente los valores obtenidos en la concentración de residual de este metal, en todo el rango de pH en que se efectuaron los

ensayos. Se resalta la concentración de plomo residual obtenida en el pH óptimo de precipitación.



**Figura 5.11:** Efecto del pH sobre la remoción de plomo

La remoción del plomo, se consideró excelente, debido a que se logró disminuir en un 99% su concentración (en todo el rango de pH evaluado), consiguiendo valores muy por debajo del límite máximo establecido en la normativa ambiental.

Determinadas las concentraciones de plomo residual y analizados los parámetros descritos en las secciones anteriores, se estableció que el pH óptimo para la aplicación del tratamiento en este ensayo es 12; ya que en este valor se obtiene el mayor porcentaje de remoción de sulfatos y se alcanzan concentraciones de plomo residual cercanas a cero.

Seguidamente se le realizó a la muestra con las condiciones óptimas determinadas una evaluación de la concentración residual de metales: plomo, hierro, antimonio, manganeso, zinc y níquel. En la tabla 5.8 se

muestran las concentraciones (inicial y residual) y el porcentaje de remoción calculado de todos los metales medidos a la muestra.

La concentración de cobre en la muestra inicial (0,71 ppm), excedía lo establecido en la normativa ambiental, sin embargo, se alcanzó un 90% de remoción, logrando de esta forma que la concentración de este metal en el efluente estuviese muy por debajo de límite máximo permisible.

**Tabla 5.8:** Comportamiento de metales

<b>Metal</b>	<b>Plomo</b>	<b>Hierro</b>	<b>Antimonio</b>	<b>Manganeso</b>	<b>Cobre</b>	<b>Cinc</b>	<b>Níquel</b>
Concentración Inicial (ppm)	4,708	12,075	0,450	0,491	0,712	2,207	0,238
Concentración Residual (ppm)	0,045	0,044	0,360	0,115	0,069	0,239	0,075
Porcentaje de Remoción (%)	99,04	99,64	20,11	76,58	90,30	89,17	68,42

Aunque la concentración de todos los metales, excepto el plomo y el cobre, se encontraba dentro de los límites establecidos en la normativa ambiental en la muestra sin tratar, es importante resaltar que se alcanzó un buen porcentaje de remoción de los mismos (mayor al 65%), excluyendo al antimonio donde sólo se logró precipitar un 20%.

En la tabla 9.3 del apéndice IX.1, se presenta la concentración residual de los metales en todo el rango de pH en el que fue realizado este ensayo.

**Estudio económico.**

A continuación se presentan en la tabla 5.9 los resultados obtenidos al calcular la cantidad de reactivo requerido y los costos estimados al aplicar esta técnica, para cada escenario planteado, a escala industrial.

**Tabla 5.9:** Análisis de costos

Concentración inicial de $\text{SO}_4^{-2}$	Dosificación del reactivo (litros)		Cantidad de reactivo (kg)	Costo diario (Bs)	Costo/ $\text{m}^3$ (Bs)
	Para 1 litro de muestra	Para 30 $\text{m}^3$ Escala Industrial			
8500	0,12	3600	360	108.000	3.600
4500	0,80	2400	240	72.000	2.400
2500	0,50	1500	150	45.000	1.500

Se observa que los costos que implica la aplicación de esta técnica, son bastante bajos.

**Análisis general de la técnica.**

El pH de precipitación óptima para aplicar la técnica en cualquier escenario (concentración inicial de sulfatos), es 12. Cabe destacar que este pH se encuentra fuera del rango establecido en la normativa ambiental, implicando esto que sería necesaria la aplicación de un tratamiento posterior que permitiera disminuir el pH del efluente, así mismo, este tratamiento posterior a la precipitación, es necesario ya que la concentración de sulfato residual en el agua tratada tiene valores que exceden el límite máximo establecido en la normativa ambiental.

Para una mayor concentración inicial de sulfatos, se obtuvo un mayor porcentaje de remoción. El incremento en las concentraciones de sulfatos es generado por la disociación de mayor cantidad de ácido en el agua, por lo que el efluente disminuye su pH, haciendo necesaria la aplicación de mayor cantidad de cal para neutralizar.

El lodo generado en todas las muestras presentó unas características que lo hacen manejable a través de cualquier sistema de filtrado, también se debe acotar que el residuo sólido presentó un color amarillento, debido a la precipitación del plomo.

En todos los escenarios planteados se logró una remoción de los niveles de plomo, mayor al 98%, alcanzando concentraciones muy por debajo del límite máximo establecido en la normativa ambiental, así mismo, se logró la precipitación de metales: hierro, cobre, antimonio, manganeso, zinc y níquel; disminuyendo considerablemente sus concentraciones en el efluente tratado.

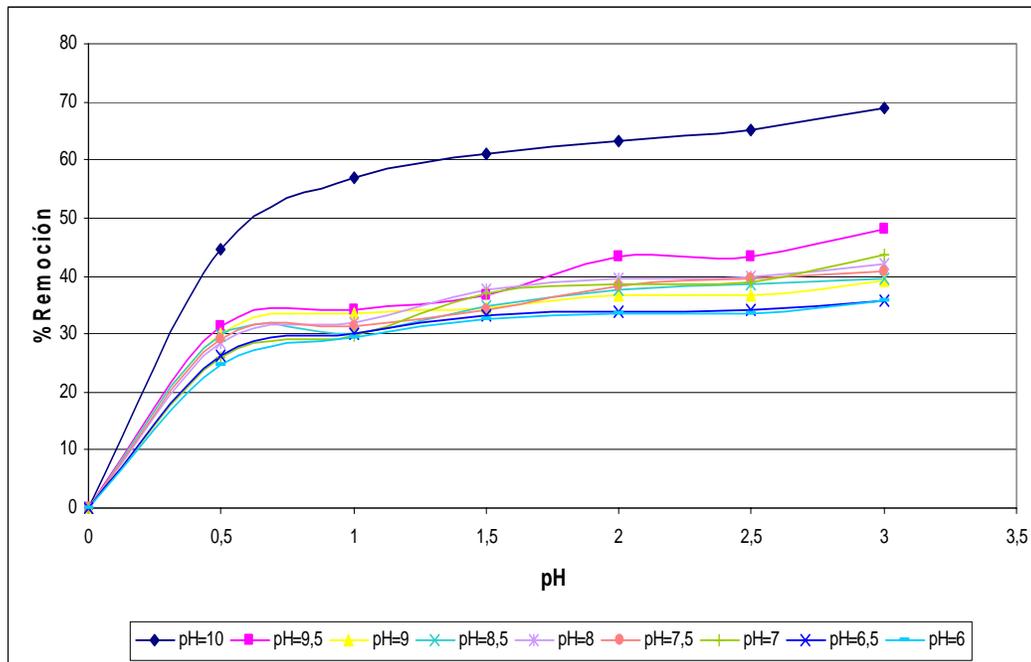
A todas las muestras se les midió: la turbidez, que no excedió las 10 UNF, encontrándose este valor muy por debajo de las 250 UNF establecidas en la normativa ambiental, el nitrógeno (en forma de amoníaco) presentando concentraciones por debajo de los 2 ppm y la materia orgánica, de la cual ninguna manifestó presencia.

#### **V.4.2.- PRECIPITACIÓN CON CARBONATO DE SODIO Y CLORURO DE BARIO.**

A continuación se presentan los resultados obtenidos al evaluar esta técnica.

**Escenario 1:  $C_{SO_4^{2-}} = 8550 \text{ ppm}$  y  $pH = 1,31$**

En la figura 5.12 se representan gráficamente los porcentajes de remoción de sulfatos alcanzados a distintos pH en diferentes períodos de tiempo.



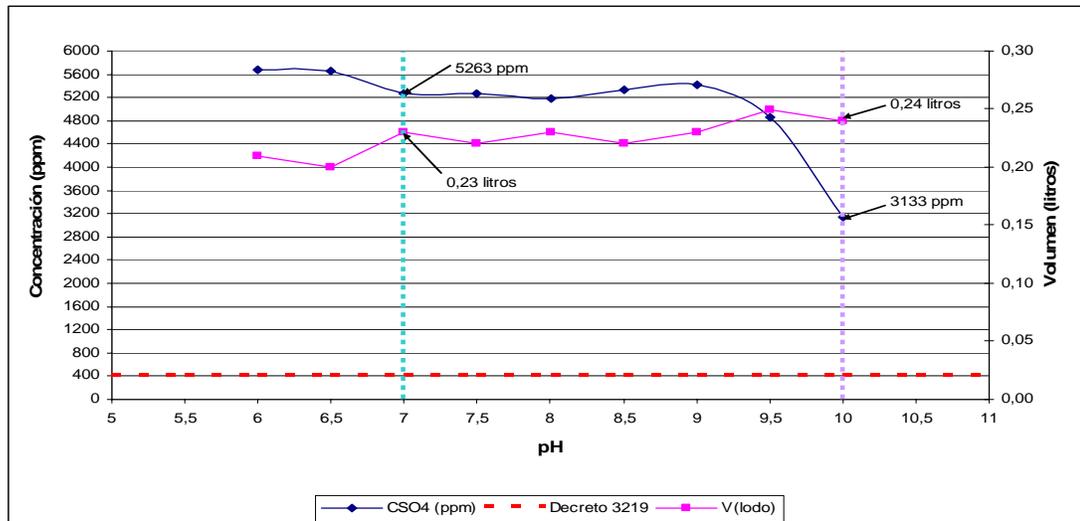
**Figura 5.12:** Efecto del tiempo en la remoción de sulfatos

Se obtuvo un porcentaje de remoción, entre 30 y 54%, una hora después de haber aplicado el tratamiento. Posteriormente se observó que la concentración de sulfato residual, medido cada media hora, disminuía lentamente, entre un 1 y un 5%. Se estableció que el tiempo óptimo de precipitación está entre una y dos horas.

El mayor porcentaje de remoción de sulfatos, 63%, se logró a pH = 10, sin embargo este valor se encuentra por encima del rango establecido en la normativa ambiental (6-9).

Seguidamente, se evaluó la concentración de sulfato residual y el volumen y características de lodo generado en las muestras en el tiempo óptimo de precipitación (3 horas), la cual se representa gráficamente en la figura 5.13,

resaltando los valores obtenidos en los pH donde se obtiene el primer y el tercer mejor porcentaje de remoción de sulfatos.



**Figura 5.13:** Efecto del pH sobre la precipitación de sulfatos y volumen de lodo generado

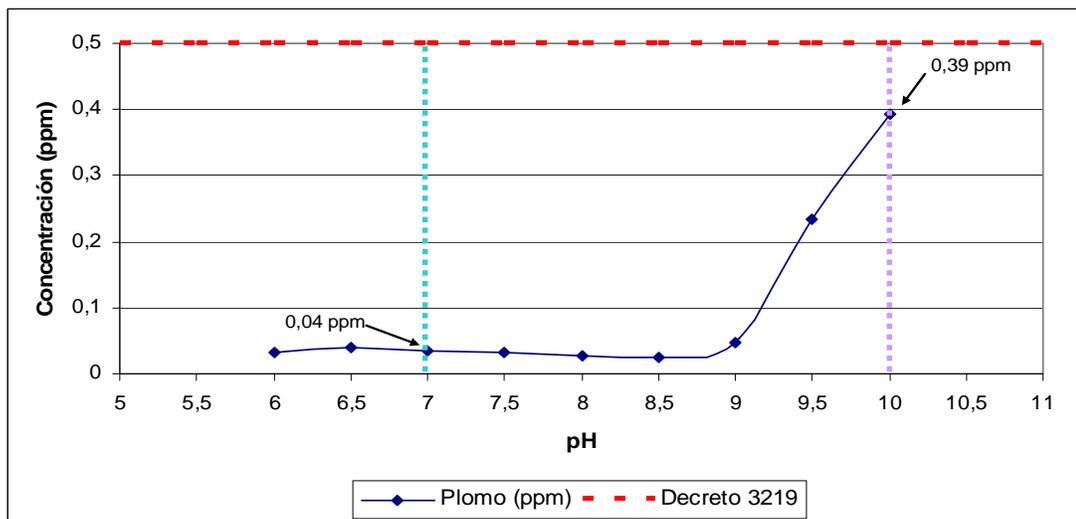
A pH = 10, se logró alcanzar una concentración de sulfato residual de 3133 ppm, sin embargo, este valor sobrepasa en un 650% el límite máximo permisible (400 ppm) establecido en la normativa ambiental. A pH = 7 se alcanzó una concentración residual de 5263 ppm.

Con respecto al lodo:

- Se compactó en la primera hora de precipitación, después el volumen del mismo se mantuvo constante. Este comportamiento se puede observar en la figura 9.4 del apéndice IX.1.
- La mayor cantidad se generó entre pH 9 y 10, formándose aproximadamente un 25% del volumen de la muestra, sin embargo, esta cantidad no excedió en gran proporción el volumen de lodo formado en el resto de los ensayos.

- El precipitado generado fue una arenilla amarillenta. El tamaño de las partículas del precipitado fue sumamente pequeño, por lo que fue necesario emplear un papel de filtro especial para filtrar sulfato de bario, indicando esta característica que al momento de aplicar la técnica a escala industrial se necesitaría un filtro de poro particularmente pequeño, como por ejemplo, un microfiltro.

A continuación se evaluó la remoción de plomo a las muestras. En la figura 5.14, se representan gráficamente los valores obtenidos en la concentración de residual de este metal, en todo el rango de pH en que se efectuaron los ensayos. Se resaltan la concentraciones de plomo residual obtenidas a pH = 10 y al pH óptimo de precipitación.



**Figura 5.14:** Efecto del pH sobre la remoción de plomo

La remoción del plomo osciló alrededor de un 98% entre pH 6 y 9. Entre pH 9 y 10, fue disminuyendo el porcentaje de remoción, hasta llegar a un 80%. El porcentaje de remoción a pH =10 es bastante elevado (80%) y se logró obtener concentraciones de este metal debajo de los 0,5 ppm, sin embargo, si se estima un aumento en los niveles de este contaminante en el efluente,

cosa que es muy factible, considerando los valores obtenidos en las caracterizaciones; el valor del plomo residual en la muestra tratada, excedería el límite máximo establecido en la normativa ambiental. En consecuencia, se estableció que el pH óptimo para la aplicación del tratamiento es 7, ya que en estas condiciones se alcanza el tercer mejor porcentaje de remoción de sulfatos (38%) y se obtienen concentraciones de plomo residual debajo del límite máximo estipulado en la normativa ambiental, tomando en cuenta las situaciones más desfavorables.

Seguidamente se le realizó a la muestra con las condiciones óptimas determinadas una evaluación de la concentración residual de metales: plomo, hierro antimonio, manganeso, zinc y níquel. En la tabla 5.10 se muestran las concentraciones (inicial y residual) y el porcentaje de remoción calculado de todos los metales medidos a la muestra.

**Tabla 5.10:** Comportamiento de metales

<b>Metal</b>	<b>Plomo</b>	<b>Hierro</b>	<b>Antimonio</b>	<b>Manganeso</b>	<b>Cobre</b>	<b>Cinc</b>	<b>Níquel</b>
Concentración Inicial (ppm)	2,34	10,53	0,80	0,23	0,61	1,47	0,36
Concentración Residual (ppm)	0,04	0,03	0,33	0,06	0,05	0,12	0,24
Porcentaje de Remoción (%)	98,46	99,72	58,27	72,69	91,75	92,11	33,43

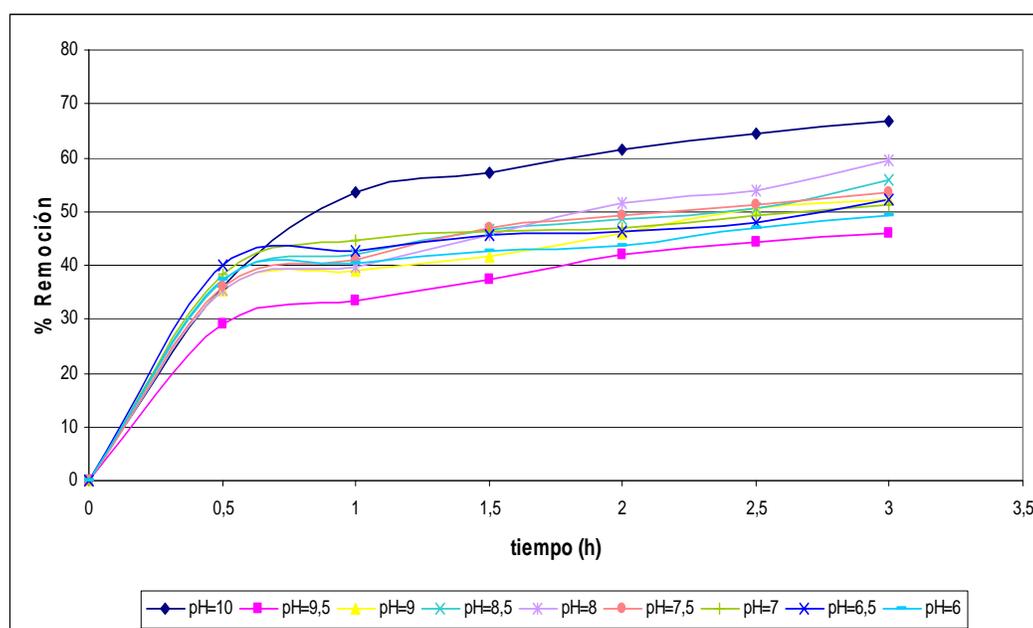
La concentración de cobre en la muestra inicial (0,61 ppm), excedía lo establecido en la normativa ambiental, sin embargo, se alcanzó un 91% de remoción, logrando de esta forma que la concentración de este metal en el efluente estuviese por debajo de máximo límite permisible.

Aunque la concentración de todos los metales, excepto el plomo y el cobre, se encontraba dentro de los límites establecidos en la normativa ambiental en la muestra sin tratar, es importante resaltar que se alcanzó un buen porcentaje de remoción de los mismos (mayor al 58%), excluyendo al níquel donde sólo se logró precipitar un 33%.

En la tabla 9.4 del apéndice IX.1, se presenta la concentración residual de los metales en todo el rango de pH en el que fue realizado este ensayo.

### Escenario 2: $C_{SO_4^{2-}} = 4720 \text{ ppm}$ y $pH = 1,42$

En la figura 5.15 se representan gráficamente los porcentajes de remoción de sulfatos alcanzados a distintos pH en diferentes períodos de tiempo.



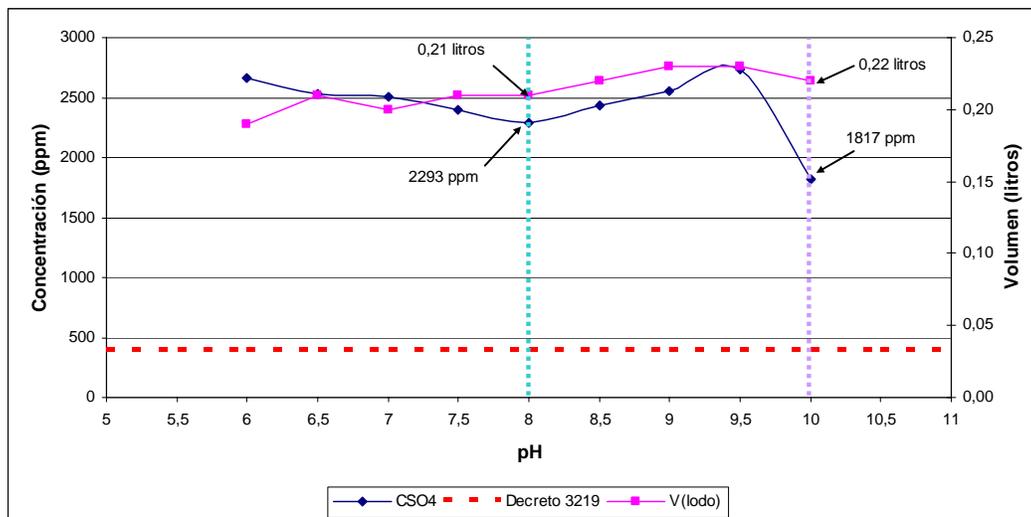
**Figura 5.15:** Efecto del tiempo sobre la remoción de sulfatos.

Se obtuvo un porcentaje de remoción de sulfatos, entre 34 y 53%, una hora después de haber aplicado el tratamiento. Posteriormente se observó que la

concentración de sulfato residual, medido cada media hora, disminuía lentamente, entre un 2 y un 5%. Se estableció que el tiempo óptimo de precipitación estaba entre una y dos horas.

El mayor porcentaje de remoción de sulfatos se logró a pH = 10, alcanzando un 62% de remoción, sin embargo, a pH = 8, se logró un 51% de remoción, cantidad que también se puede considerar bastante eficiente, y que se encuentra dentro del rango de pH establecido en la normativa ambiental.

Seguidamente, se evaluó la concentración de sulfato residual y el volumen y características de lodo generado en las muestras en el tiempo óptimo de precipitación (entre 1 y 2 horas), la cual se representa gráficamente en la figura 5.16, resaltando los valores obtenidos en los pH donde se obtiene el primer y el segundo mejor porcentaje de remoción de sulfatos.



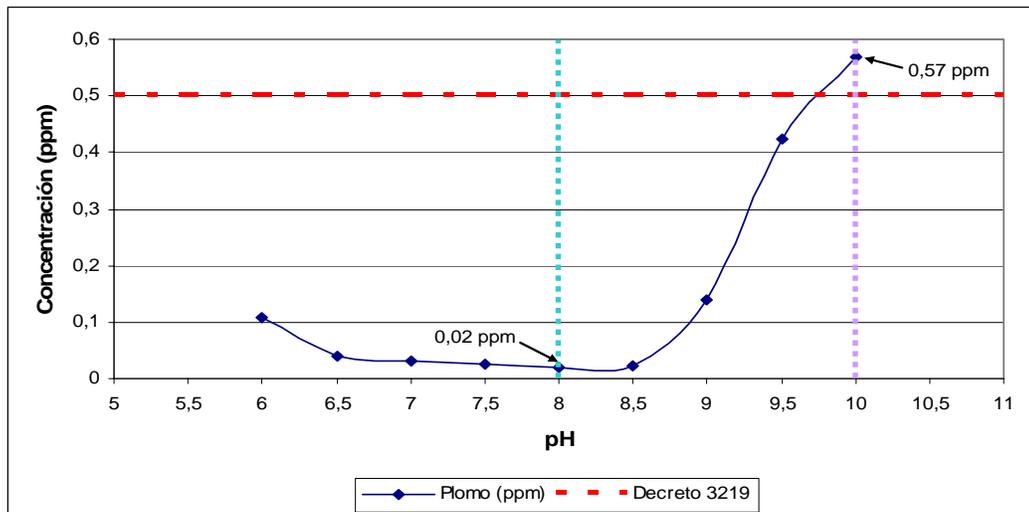
**Figura 5.16:** Efecto del pH sobre la precipitación de sulfatos y el volumen de lodo generado

Se logró alcanzar una concentración de sulfato residual de 1817 ppm, sin embargo, este valor cuadruplica los 400 ppm establecidos en la normativa ambiental.

Con respecto al lodo:

- Se compactó en una hora y media de precipitación, después el volumen del mismo se mantuvo constante. Este comportamiento se puede observar en la figura 9.5 del apéndice IX.1.
- La mayor cantidad, se generó entre pH 8,5 y 10, formándose aproximadamente un 20% del volumen de la muestra, sin embargo, esta cantidad no excedió en gran proporción el volumen de lodo formado en el resto de los ensayos.
- El precipitado generado fue una arenilla amarillenta. El tamaño de las partículas del precipitado fue sumamente pequeño, por lo que fue necesario emplear un papel de filtro especial para filtrar sulfato de bario, indicando esta característica que al momento de aplicar la técnica a escala industrial se necesitaría un filtro de poro particularmente pequeño, como por ejemplo, un microfiltro.

A continuación se evaluó la remoción de plomo a las muestras. En la figura 5.17, se representan gráficamente los valores obtenidos en la concentración de residual de este metal, en todo el rango de pH en que se efectuaron los ensayos. Se resaltan la concentraciones de plomo residual obtenidas a pH =10 y en el pH óptimo de precipitación.



**Figura 5.17:** Efecto de pH sobre la remoción de plomo

La remoción del plomo osciló alrededor de un 98% entre pH 6 y 9. Entre pH 9 y 10, fue disminuyendo el porcentaje de remoción, hasta llegar a un 80%. A pesar de que el porcentaje de remoción a pH =10 es bastante elevado (80%), la concentración de plomo excede el límite máximo establecido en la normativa ambiental, por lo que se debe descartar este valor de pH para la aplicación del tratamiento. En consecuencia, se establece que el pH óptimo para la aplicación del tratamiento es 8, ya que en estas condiciones se alcanza el segundo mejor porcentaje de remoción de sulfatos (51%) y se obtienen concentraciones de plomo residual debajo del límite máximo estipulado en la normativa ambiental.

Seguidamente se le realizó a la muestra con las condiciones óptimas determinadas una evaluación de la concentración residual de metales: plomo, hierro antimonio, manganeso, zinc y níquel. En la tabla 5.11 se muestran las concentraciones (inicial y residual) y el porcentaje de remoción calculado de todos los metales medidos a la muestra.

**Tabla 5.11:** Comportamiento de metales

<b>Metal</b>	<b>Plomo</b>	<b>Hierro</b>	<b>Antimonio</b>	<b>Manganeso</b>	<b>Cobre</b>	<b>Cinc</b>	<b>Níquel</b>
Concentración Inicial (ppm)	3,13	2,56	1,50	0,10	0,99	0,54	0,18
Concentración Residual (ppm)	0,02	0,165	0,383	0,003	0,112	0,005	0,062
Porcentaje de Remoción (%)	99,36	93,55	74,52	96,94	88,72	99,08	64,77

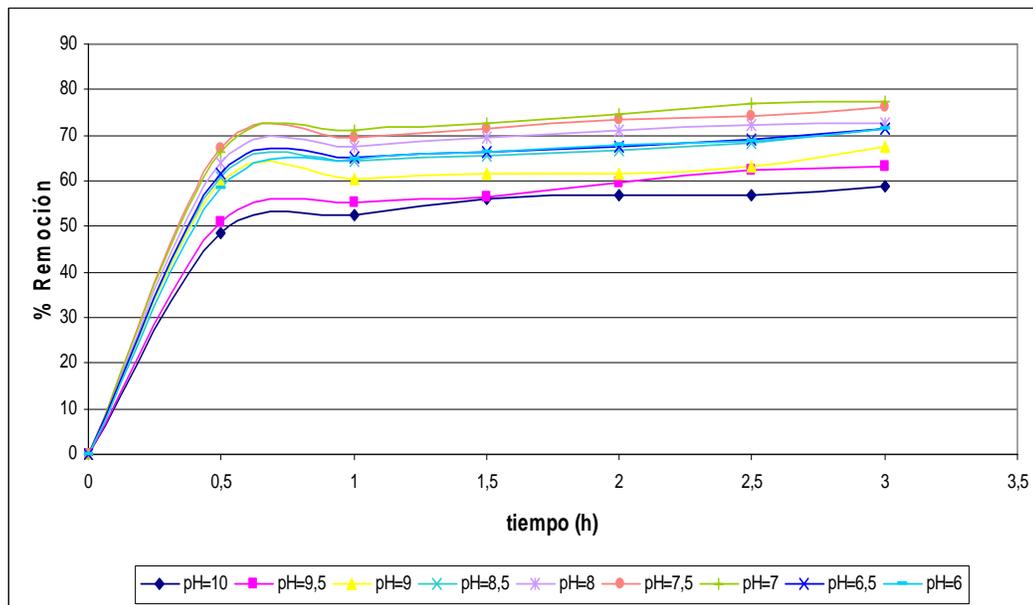
La concentración de cobre en la muestra inicial (0,99 ppm), excedía lo establecido en la normativa ambiental, sin embargo, se alcanzó un 89% de remoción, logrando de esta forma que la concentración de este metal en el efluente estuviese por debajo de límite máximo permisible.

Aunque la concentración de todos los metales, excepto el plomo y el cobre, se encontraba dentro de los límites establecidos en la normativa ambiental en la muestra sin tratar, es importante resaltar que se alcanzó un buen porcentaje de remoción de los mismos (mayor al 65%).

En la tabla 9.5 del apéndice IX.1, se presenta la concentración residual de los metales en todo el rango de pH en el que fue realizado este ensayo.

**Escenario 3:  $C_1SO_4^{2-} = 2590 \text{ ppm}$  y  $pH = 1,64$**

En la figura 5.18 se representan gráficamente los porcentajes de remoción de sulfatos alcanzados a distintos pH en diferentes períodos de tiempo.

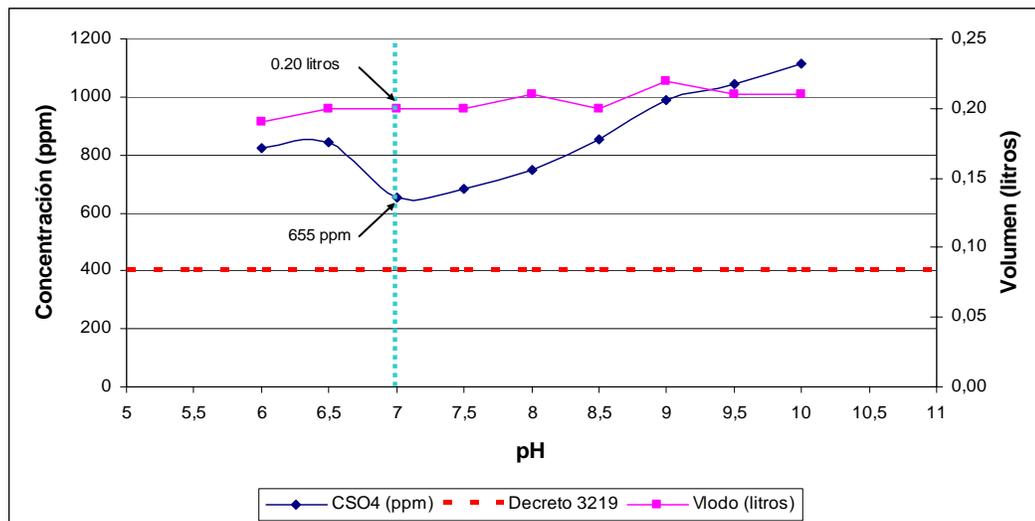


**Figura 5.18:** Efecto del tiempo en la remoción de sulfatos

Se obtuvo un porcentaje de remoción entre 52 y 69%. Posteriormente se observó que la concentración de sulfato residual aumentaba lentamente, entre un 1 y un 4%, medido cada media hora. Se estableció que el tiempo óptimo de precipitación estaba entre una y dos horas.

El mayor porcentaje de remoción se logró entre pH 7 y 7,5 alcanzando un 75% de remoción. Cabe destacar que este pH se encuentra dentro del rango establecido en la normativa ambiental.

Seguidamente, se evaluó la concentración de sulfato residual y el volumen y características de lodo generado en las muestras en el tiempo óptimo de precipitación (entre 1 y 2 horas), la cual se representa gráficamente en la figura 5.19, resaltando los valores obtenidos en el pH donde se obtiene una mayor remoción de sulfatos (7).



**Figura 5.19:** Efecto del pH sobre la precipitación de sulfatos y el volumen de lodo generado

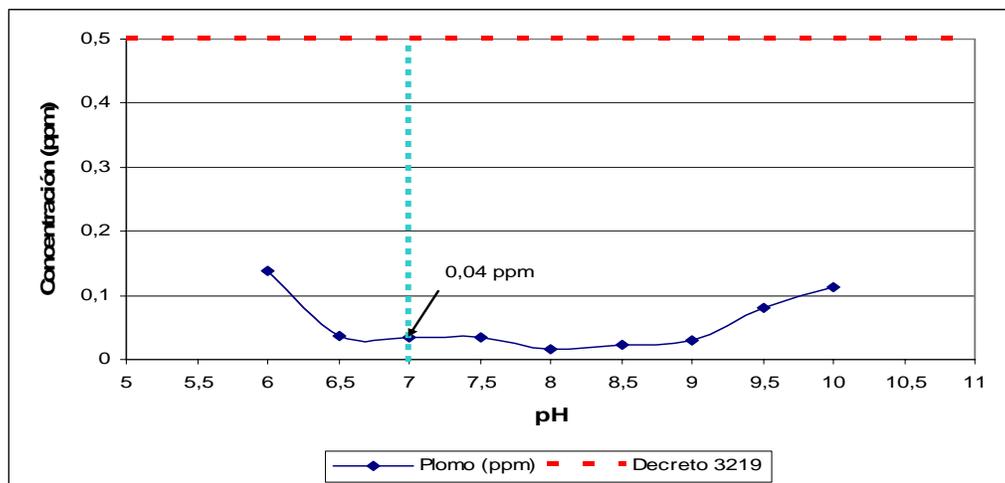
Se logró alcanzar una concentración de sulfato residual de 581 ppm. Este valor se aproxima bastante al límite máximo establecido en la normativa ambiental.

Con respecto al lodo:

- Se compactó en dos horas de precipitación, después el volumen del mismo se mantuvo constante. Este comportamiento se puede observar en la figura 9.6 del apéndice IX.1.
- El volumen generado, en todo en rango de pH en el que se efectuaron las pruebas (6 – 10), estuvo alrededor de 200 ml, representando este valor un 20% del volumen de la muestra.
- El precipitado generado fue una arenilla amarillenta. El tamaño de las partículas del precipitado fue sumamente pequeño, por lo que fue necesario emplear un papel de filtro especial para filtrar sulfato de bario, indicando esta característica que al momento de aplicar la

técnica a escala industrial se necesitaría un filtro de poro particularmente pequeño, como por ejemplo, un microfiltro.

A continuación se evaluó la remoción de plomo a las muestras. En la figura 5.20, se representan gráficamente los valores obtenidos en la concentración de plomo, en todo el rango de pH en que se efectuaron los ensayos. Se resalta la concentración de plomo residual obtenida en el pH óptimo de precipitación.



**Figura 5.20:** Efecto del pH sobre la remoción de plomo

La remoción del plomo osciló entre 96 y 99%, en todo el rango de pH evaluado (6 – 10), obteniendo valores en la concentración de dicho metal, por debajo del límite máximo permisible.

Determinadas las concentraciones de plomo residual y analizados los parámetros descritos en las secciones anteriores, se estableció que el pH óptimo para la aplicación del tratamiento en este ensayo es 7; ya que en este valor se obtuvo el mayor porcentaje de remoción de sulfatos y se alcanzaron

concentraciones de plomo residual debajo del límite máximo estipulado en la normativa ambiental.

Seguidamente se le realizó a la muestra con las condiciones óptimas determinadas una evaluación de la concentración residual de metales: plomo, hierro antimonio, manganeso, zinc y níquel. En la tabla 5.12 se muestran las concentraciones (inicial y residual) y el porcentaje de remoción calculado de todos los metales medidos a la muestra.

**Tabla 5.12:** Comportamiento de metales

<b>Metal</b>	<b>Plomo</b>	<b>Hierro</b>	<b>Antimonio</b>	<b>Manganeso</b>	<b>Cobre</b>	<b>Cinc</b>	<b>Níquel</b>
Concentración Inicial (ppm)	4,11	2,63	0,85	0,03	0,88	0,82	0,16
Concentración Residual (ppm)	0,04	0,01	0,37	0,03	0,16	0,28	0,04
Porcentaje de Remoción (%)	99,15	99,58	56,57	12,12	81,74	66,26	76,43

La concentración de cobre en la muestra inicial (0,88 ppm), excedía lo establecido en la normativa ambiental, sin embargo, se alcanzó un 82% de remoción, logrando de esta forma que la concentración de este metal en el efluente estuviese por debajo de límite máximo permisible.

Aunque la concentración de todos los metales, excepto el plomo y el cobre, se encontraba dentro de los límites establecidos en la normativa ambiental en la muestra sin tratar, es importante resaltar que se alcanzó un buen porcentaje de remoción de los mismos (mayor al 55%), excluyendo al manganeso donde sólo se logró precipitar un 12%.

En la tabla 9.6 del apéndice IX.2, se presenta la concentración residual de los metales en todo el rango de pH en el que fue realizado este ensayo.

### **Estudio económico.**

A continuación se presentan en la tabla 5.13 los resultados obtenidos al calcular la cantidad de reactivo requerida y los costos estimados al aplicar esta técnica, para cada escenario planteado, a escala industrial.

**Tabla 5.13:** Análisis de costos

Concentración inicial de $\text{SO}_4^{-2}$	Dosificación del reactivo (litros)		Cantidad de reactivo (kg)	Costo diario (Bs)	Costo/m <sup>3</sup> (Bs)
	Para 1 litro de muestra	Para 30 m <sup>3</sup> Escala Industrial			
8500	0,15	4500	1125	4.110.000	137.000
4500	0,10	3000	750	3.060.000	102.000
2500	0,50	1500	375	2.010.000	67.000

Se observa que la aplicación de esta técnica a escala industrial, resulta ser bastante costosa.

### **Análisis general de la técnica.**

El porcentaje de remoción óptimo, para concentraciones iniciales de sulfatos alrededor de los 8500 ppm, se obtuvo a pH=9,5. Implicando esto, que se requiere neutralizar el efluente para insertar el pH dentro de la normativa. Para concentraciones iniciales de sulfatos entre 5000 y 2500 ppm, el pH de precipitación óptimo está entre 7 y 8.

En ninguno de los escenarios planteados, se logró insertar la concentración de sulfatos en el rango establecido en la normativa ambiental (0 -400 ppm), por lo que se recomienda aplicar un tratamiento posterior al efluente una vez culminada la precipitación.

El tiempo óptimo para la aplicación de este tratamiento se encuentra entre una y dos horas.

Con una menor concentración inicial de sulfatos, se obtiene un mayor porcentaje de remoción. Esto se debe a que la solubilidad del sulfato de bario en el agua aumenta a medida que disminuye el pH y un menor pH en el efluente está dado por un aumento en la cantidad de ácido (sulfatos) disociado en el agua.

El precipitado formado en las muestras fue un “polvillo” bastante fino. Lo haría indispensable el uso de un filtro de poro pequeño (microfiltro) para separar este desecho sólido y darle una disposición final. Este residuo presentó un color amarillento, debido a la precipitación del plomo.

Entre pH 6,5 y 9, se alcanzó un porcentaje de remoción de plomo en las muestras, que permitió obtener concentraciones por debajo del límite máximo establecido en la normativa ambiental, así mismo se logró la precipitación de metales: hierro, cobre, antimonio, manganeso, zinc y níquel; disminuyendo considerablemente sus concentraciones en el efluente tratado.

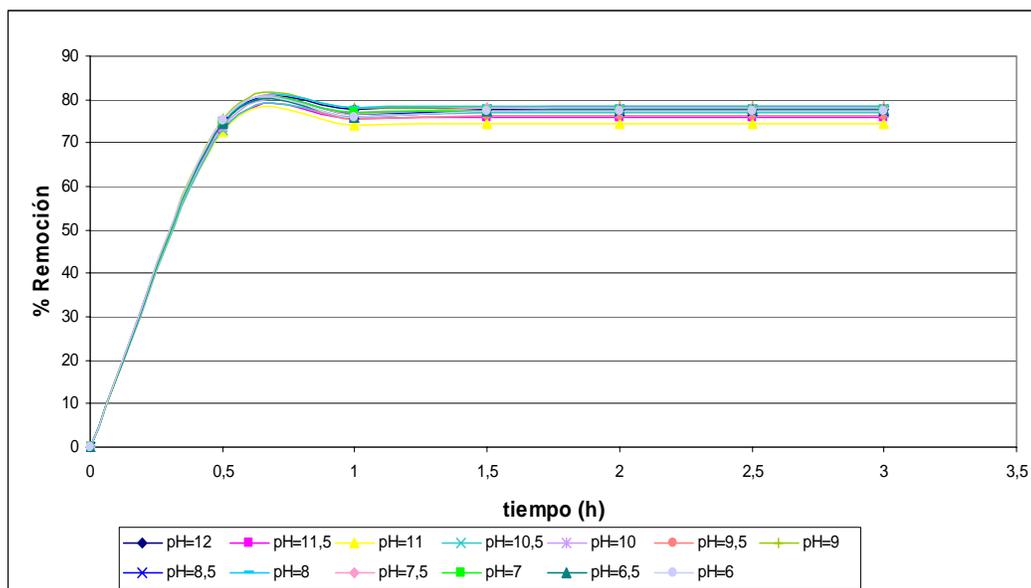
A todas las muestras se les midió: la turbidez, que no excedió las 10 UNF, encontrándose este valor muy por debajo de las 250 UNF establecidas en la normativa ambiental, el nitrógeno (en forma de amoníaco) presentando concentraciones por debajo de los 2 ppm y la materia orgánica, de la cual ninguna manifestó presencia.

### V.4.3.- PRECIPITACIÓN CON CAL Y CLORURO DE BARIO.

A continuación se presentan los resultados obtenidos al evaluar esta técnica.

#### Escenario 1: $C_{SO_4^{2-}} = 8760 \text{ ppm}$ y $pH = 1,21$

En la figura 5.21 se representan gráficamente los porcentajes de remoción de sulfatos alcanzados a distintos pH en diferentes períodos de tiempo.



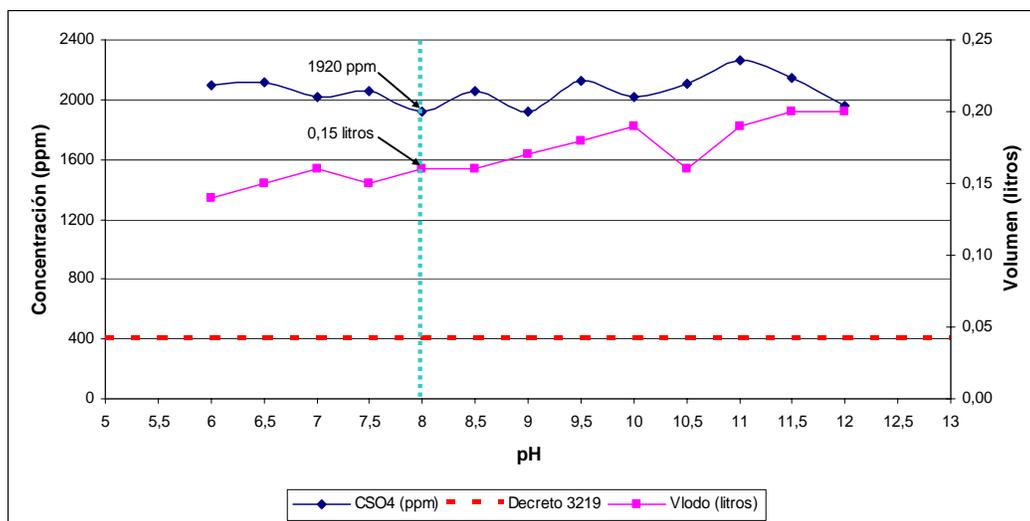
**Figura 5.21:** Efecto del tiempo sobre la remoción de sulfatos

El porcentaje de remoción incrementó, hasta alcanzar una hora de precipitación, después de este tiempo no varió. Se estableció que el tiempo óptimo de precipitación es de una hora.

En todo el rango de pH evaluado (6 – 12), se obtuvo un buen porcentaje de remoción (mayor al 70%), sin embargo, se consideró como rango de pH

óptimo (6-9), para cumplir con los parámetros establecidos en la normativa ambiental.

Seguidamente, se evaluó la concentración de sulfato residual y el volumen y características de lodo generado en las muestras en el tiempo óptimo de precipitación (1 hora), la cual se representa gráficamente en la figura 5.22, resaltando los valores obtenidos en el pH donde se obtiene una mayor remoción de sulfatos (8).



**Figura 5.22:** Efecto del pH sobre la precipitación de sulfatos y el volumen de lodo generado.

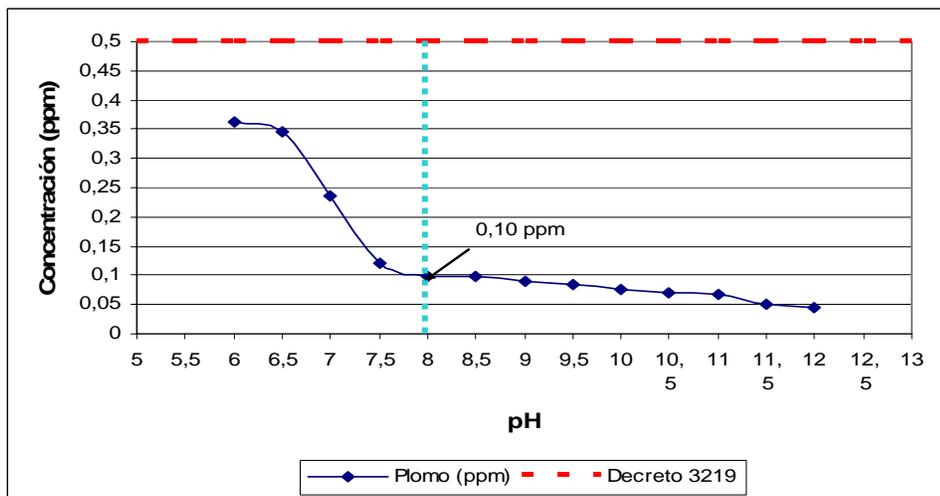
Se logró alcanzar una concentración de sulfato residual de 1920 ppm, sin embargo este valor sobrepasa aproximadamente cinco veces el límite máximo establecido en la normativa ambiental.

Con respecto al lodo:

- Se compactó en dos horas de precipitación, después el volumen del mismo se mantuvo constante. Este comportamiento se puede observar en la figura 9.6 del apéndice IX.1.

- El volumen aumentó a medida que incrementaba el pH de las muestras, esto fue debido a que a mayor pH se requería mayor dosificación de cal, formándose una cantidad máxima de 0,18 litros.
- El precipitado formado fue un lodo pastoso. Entre pH 10 y 12, se observó la formación de cristales de aproximadamente 2 cm.

Posteriormente se evaluó la remoción de plomo a las muestras. En la figura 5.23, se representan gráficamente los valores obtenidos en la concentración de plomo, en todo el rango de pH en que se efectuaron los ensayos. Se resalta la concentración de plomo residual obtenida en el pH óptimo de precipitación.



**Figura 5.23:** Efecto del pH sobre la remoción de plomo

La remoción del plomo aumentó a medida que se incrementaba el pH, este valor fluctuó entre 87 y 98%, obteniendo valores en la concentración de dicho metal, debajo del límite máximo permisible en todo el rango de pH evaluado (6-12).

Determinadas las concentraciones de plomo residual y analizados los parámetros descritos anteriormente, se estableció que el pH óptimo para la aplicación del tratamiento en este ensayo es 8; ya que en este valor se obtuvo el mayor porcentaje de remoción de sulfatos y se alcanzaron concentraciones de plomo residual debajo del límite máximo estipulado en la normativa ambiental.

A continuación se presentan los resultados obtenidos al realizarle a la muestra con las condiciones óptimas determinadas una evaluación de la concentración residual de metales: plomo, hierro antimonio, manganeso, zinc y níquel. En la tabla 5.14 se muestran las concentraciones (inicial y residual) y el porcentaje de remoción calculado de todos los metales medidos a la muestra.

**Tabla 5.14:** Comportamiento de metales

<b>Metal</b>	<b>Plomo</b>	<b>Hierro</b>	<b>Antimonio</b>	<b>Manganeso</b>	<b>Cobre</b>	<b>Cinc</b>	<b>Níquel</b>
Concentración Inicial (ppm)	2,79	2,33	0,68	0,35	0,77	1,41	0,16
Concentración Residual (ppm)	0,10	0,06	0,37	0,19	0,18	0,17	0,09
Porcentaje de Remoción (%)	96,45	97,60	46,20	44,06	76,69	87,98	43,90

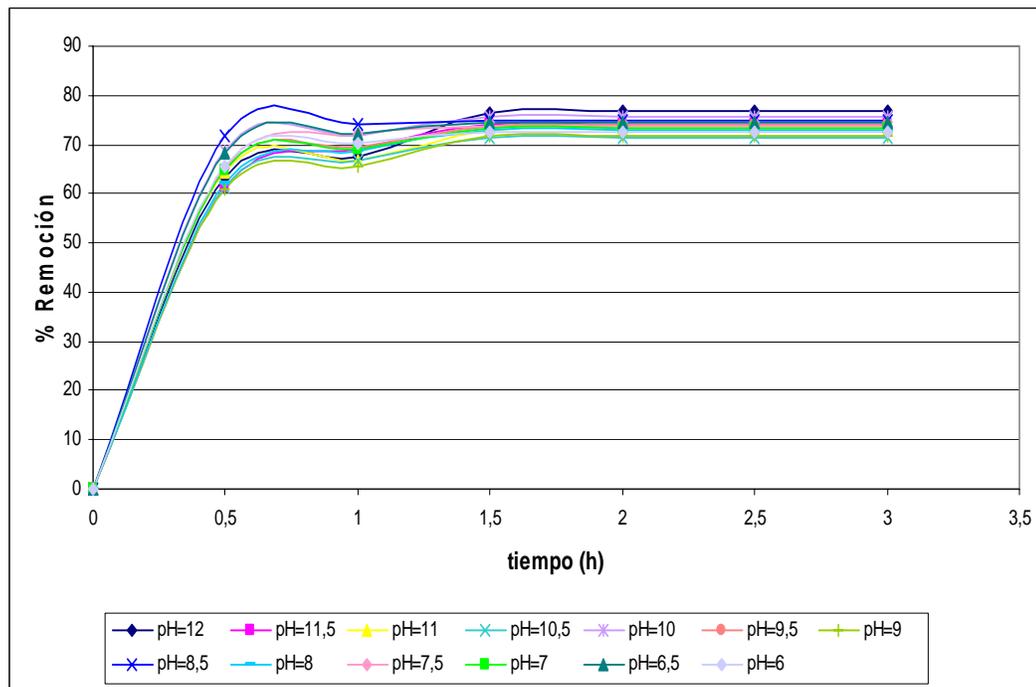
La concentración de cobre en la muestra inicial (0,77 ppm), excedía lo establecido en la normativa ambiental, sin embargo, se alcanzó un 77% de remoción, logrando de esta forma que la concentración de este metal en el efluente estuviese por debajo de límite máximo permisible.

Aunque la concentración de todos los metales, excepto el plomo y el cobre, se encontraba dentro de los límites establecidos en la normativa ambiental en la muestra sin tratar, es importante resaltar que se alcanzó un buen porcentaje de remoción de los mismos (mayor al 45%).

En la tabla 9.7 del apéndice IX.2, se presenta la concentración residual de los metales en todo el rango de pH en el que fue realizado este ensayo.

**Escenario 2:  $C_iSO_4^{2-} = 4740 \text{ ppm}$  y  $pH = 1,43$**

En la figura 5.24 se representan gráficamente los porcentajes de remoción de sulfatos alcanzados a distintos pH en diferentes períodos de tiempo.

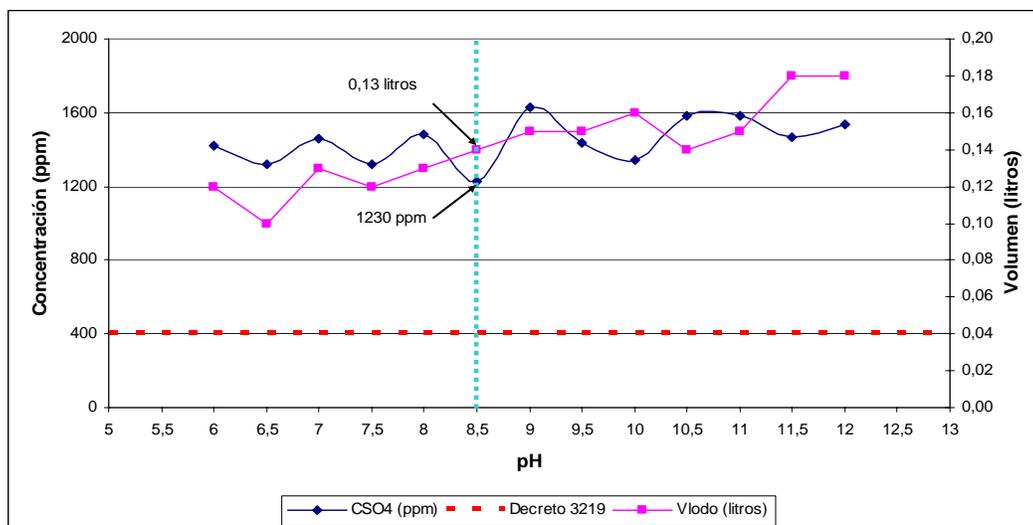


**Figura 5.24:** Efecto del tiempo en la remoción de sulfatos

El porcentaje de remoción se incrementó, hasta alcanzar una hora de precipitación, después de este tiempo no varió. Se estableció que el tiempo óptimo de precipitación es de una hora.

En todo el rango de pH evaluado (6 – 12), se obtuvo un buen porcentaje de remoción (mayor al 70%), sin embargo, se consideró como rango de pH óptimo (6-9), para cumplir con los parámetros establecidos en la normativa ambiental.

Seguidamente, se evaluó la concentración de sulfato residual y el volumen y características de lodo generado en las muestras en el tiempo óptimo de precipitación (1 hora), la cual se representa gráficamente en la figura 5.25, resaltando los valores obtenidos en el pH donde se obtiene una mayor remoción de sulfatos (8,5).



**Figura 5.25:** Efecto del pH sobre la precipitación de sulfatos y volumen de lodo generado

Se logró alcanzar una concentración de sulfato residual de 1100 ppm, sin embargo este valor triplica el límite máximo establecido en la normativa ambiental.

**Con respecto al lodo:**

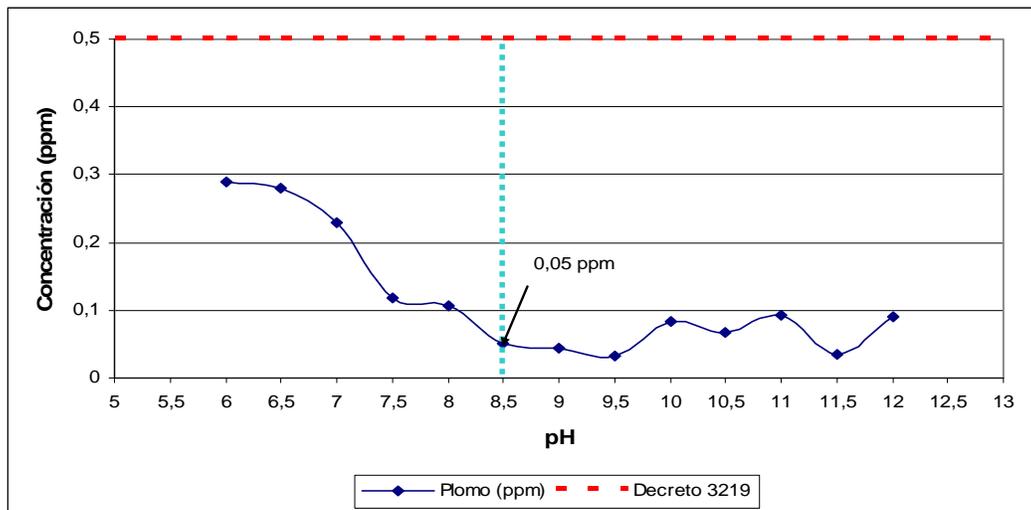
- Se compactó en dos horas de precipitación, después el volumen del mismo se mantuvo constante. Este comportamiento se puede observar en la figura 9.8 del apéndice IX.1.
- El volumen aumentó a medida que incrementaba el pH de las muestras, esto fue debido a que a mayor pH se requería mayor dosificación de cal, formándose una cantidad máxima de 0,15 litros.
- El precipitado formado fue una arenilla con tamaño de partícula moderadamente grande (aproximadamente 0,5 cm).

Posteriormente se evaluó la remoción de plomo. En la figura 5.26, se representan gráficamente los valores obtenidos en la concentración de plomo, en todo el rango de pH en que se efectuaron los ensayos. Se resalta la concentración de plomo residual obtenida en el pH óptimo de precipitación.

La remoción del plomo aumentó, a medida que se incrementaba el pH, este valor fluctuó entre 94 y 98%, obteniendo valores en la concentración de dicho metal, debajo del límite máximo permisible en todo el rango de pH evaluado.

Determinadas las concentraciones de plomo residual y analizados los parámetros descritos en las secciones anteriores, se estableció que el pH óptimo para la aplicación del tratamiento en este ensayo es 8,5; ya que en este valor se obtuvo el mayor porcentaje de remoción de sulfatos y se

alcanzaron concentraciones de plomo residual debajo del límite máximo estipulado en la normativa ambiental.



**Figura 5.26:** Efecto del pH sobre la remoción de plomo

A continuación, se presentan los resultados obtenidos al realizarle a la muestra con las condiciones óptimas determinadas una evaluación de la concentración residual de metales: plomo, hierro antimonio, manganeso, zinc y níquel. En la tabla 5.15 se muestran las concentraciones (inicial y residual) y el porcentaje de remoción calculado de todos los metales medidos a la muestra.

La concentración de cobre en la muestra inicial (0,88 ppm), excedía lo establecido en la normativa ambiental, sin embargo, se alcanzó un 77% de remoción, logrando de esta forma que la concentración de este metal en el efluente estuviese por debajo de límite máximo permisible.

Aunque la concentración de todos los metales, excepto el plomo y el cobre, se encontraba dentro de los límites establecidos en la normativa ambiental

en la muestra sin tratar, es importante resaltar que se alcanzó un buen porcentaje de remoción de los mismos (mayor al 75%), excluyendo al antimonio donde sólo se logró precipitar un 36%.

**Tabla 5.15:** Comportamiento de metales

Metal	Plomo	Hierro	Antimonio	Manganeso	Cobre	Cinc	Níquel
Concentración Inicial (ppm)	5,43	2,55	0,91	0,47	0,88	1,76	0,27
Concentración Residual (ppm)	0,05	0,07	0,58	0,08	0,20	0,02	0,07
Porcentaje de Remoción (%)	99,04	97,41	36,48	83,83	76,96	99,15	75,56

En la tabla 9.8 del apéndice IX.2, se presenta la concentración residual de los metales en todo el rango de pH en el que fue realizado este ensayo.

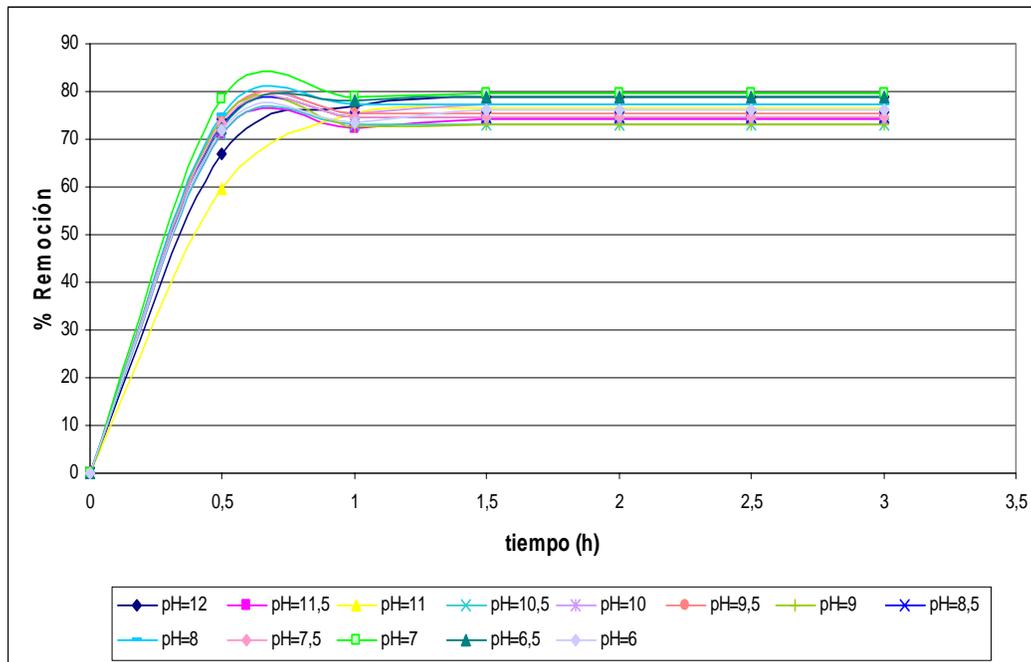
**Escenario 3:  $C;SO_4^{2-} = 2450 \text{ ppm}$  y  $pH = 1,81$**

En la figura 5.27 se representan gráficamente los porcentajes de remoción de sulfatos alcanzados a distintos pH en diferentes períodos de tiempo.

El porcentaje de remoción incrementó hasta alcanzar una hora de precipitación, después de este tiempo no varió. Se estableció que el tiempo óptimo de precipitación es de una hora.

En todo el rango de pH evaluado (6 – 12), se obtuvo un buen porcentaje de remoción (mayor al 70%), sin embargo, se considera como rango de pH

óptimo (6-9), para cumplir con los parámetros establecidos en la normativa ambiental. A pH = 7 se alcanzó un 80% de remoción.



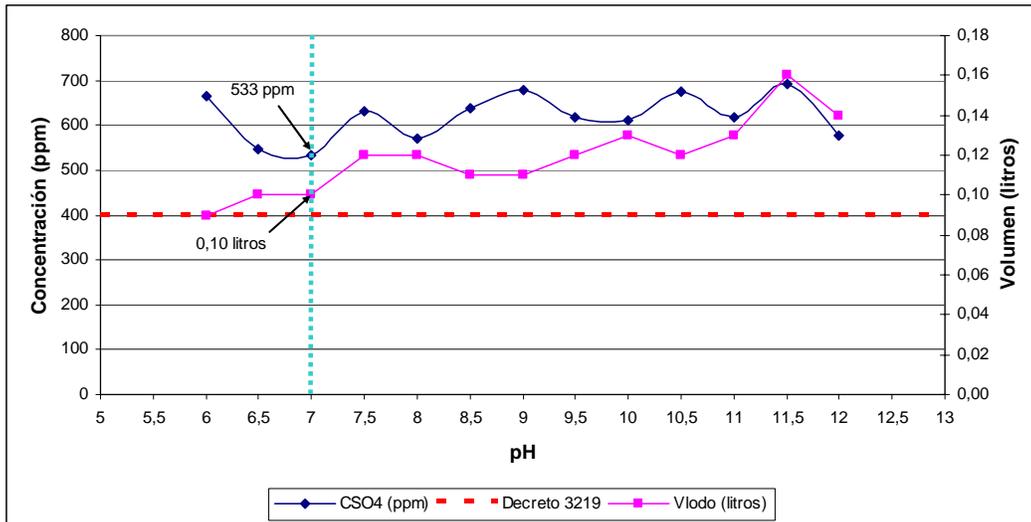
**Figura 5.27:** Efecto del tiempo sobre la remoción de sulfatos

Seguidamente, se evaluó la concentración de sulfato residual y el volumen y características de lodo generado en las muestras en el tiempo óptimo de precipitación (1 hora), la cual se representa gráficamente en la figura 5.28, resaltando los valores obtenidos en el pH donde se obtiene una mayor remoción de sulfatos (7).

Se logró alcanzar una concentración de sulfato residual de 533 ppm, a pH=7, sin embargo este valor se encuentra por encima del límite máximo establecido en la normativa ambiental.

Con respecto al lodo:

- Se compactó una hora y media de precipitación, después el volumen del mismo se mantuvo constante. Este comportamiento se puede observar en la figura 9.9 del apéndice IX.1.

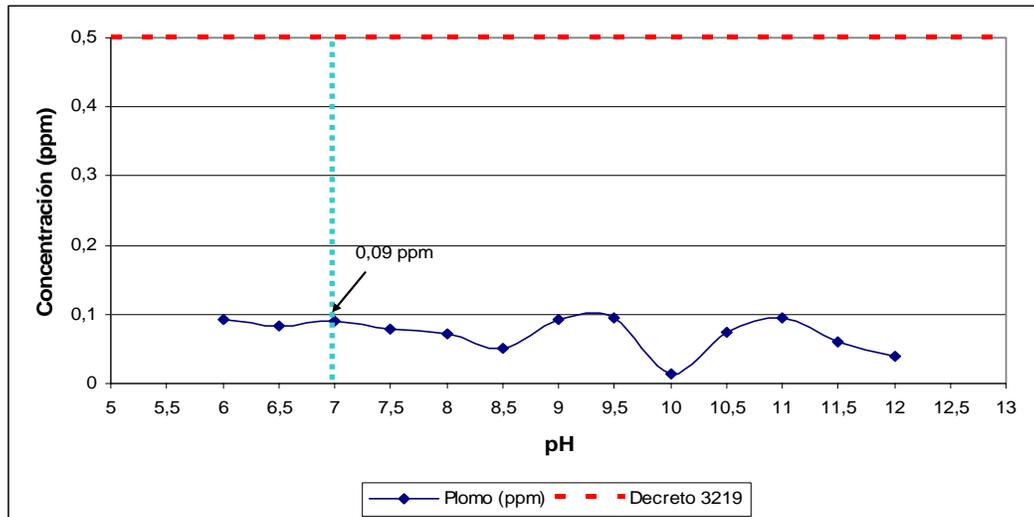


**Figura 5.28:** Efecto del pH sobre la precipitación de sulfatos y volumen de lodo generado

- El volumen de lodo generado, aumentó a medida que incrementaba el pH de las muestras, esto fue debido a que a mayor pH se requería mayor dosificación de cal, formándose una cantidad máxima de 0,13 litros.
- El precipitado formado fue una arenilla con tamaño de partícula moderadamente grande (aproximadamente 0,5 cm).

Seguidamente se evaluó la remoción del plomo en las muestras. En la figura 5.29, se representan gráficamente los valores obtenidos en la concentración de plomo en todo el rango de pH en que se efectuaron los ensayos. Se

resalta la concentración de plomo residual obtenida en el pH: óptimo de precipitación.



**Figura 5.29:** Efecto del pH sobre la remoción de plomo

La remoción del plomo aumentó, a medida que se incrementaba el pH, este valor fluctuó entre 95 y 97%, obteniendo valores en la concentración de dicho metal, debajo del límite máximo permisible en todo el rango de pH evaluado (6-12).

Determinadas las concentraciones de plomo residual y analizados los parámetros descritos en las secciones anteriores, se estableció que el pH óptimo para la aplicación del tratamiento en este ensayo es 7; ya que en este valor se obtuvo el mayor porcentaje de remoción de sulfatos y se alcanzaron concentraciones de plomo residual debajo del límite máximo estipulado en la normativa ambiental.

A continuación se presentan los resultados obtenidos al realizarle a la muestra con las condiciones óptimas determinadas (pH = 7 y tiempo de precipitación de 1 hora) una evaluación de la concentración residual de

metales: plomo, hierro antimonio, manganeso, zinc y níquel. En la tabla 5.16 se muestran las concentraciones (inicial y residual) y el porcentaje de remoción calculado de todos los metales medidos a la muestra.

**Tabla 5.16:** Comportamiento de metales

<b>Metal</b>	<b>Plomo</b>	<b>Hierro</b>	<b>Antimonio</b>	<b>Manganeso</b>	<b>Cobre</b>	<b>Zinc</b>	<b>Níquel</b>
Concentración Inicial (ppm)	1,87	1,71	0,39	0,12	0,55	3,36	0,11
Concentración Residual (ppm)	0,09	0,03	0,26	0,11	0,09	2,59	0,02
Porcentaje de Remoción (%)	95,13	98,36	33,33	12,50	84,21	22,97	84,07

La concentración de cobre en la muestra inicial (0,55 ppm) excedía lo establecido en la normativa ambiental, sin embargo, se alcanzó un 84% de remoción, logrando de esta forma que la concentración de este metal en el efluente estuviese por debajo de límite máximo permisible.

Aunque la concentración de todos los metales, excepto el plomo y el cobre, se encontraba dentro de los límites establecidos en la normativa ambiental en la muestra sin tratar, es importante resaltar que se alcanzó un porcentaje de remoción mayor al 80%, en el hierro, cobre y el níquel. Sólo se logró precipitar entre un 20 y 30% de antimonio y de zinc.

### Estudio económico.

A continuación se presentan en la tabla 5.17 los resultados obtenidos al calcular la cantidad de reactivo requerido y los costos estimados al aplicar esta técnica, para cada escenario planteado, a escala industrial.

**Tabla 5.17:** Análisis de costos

Concentración inicial de $\text{SO}_4^{-2}$	Dosificación del reactivo (litros)		Cantidad de reactivo (kg)	costo diario (Bs)	Costo/m <sup>3</sup> (Bs)
	Para 1 litro de muestra	Para 30 m <sup>3</sup> Escala Industrial			
8500	0,12	3600	360	1.068.000	35.600
4500	0,80	2400	240	1.032.000	34.400
2500	0,50	1500	150	1.005.000	33.500

Se observa que la aplicación de esta técnica a escala industrial tiene costos moderadamente elevados.

### Análisis general de la técnica

Se puede trabajar en el rango de pH establecido en la normativa ambiental (6-9), ya que en éste se tienen los porcentajes de remoción de sulfatos y de plomo óptimos, sin embargo, se recomienda un tratamiento posterior al efluente una vez culminada la precipitación, ya que en ninguno de los escenarios planteados, se logró insertar la concentración de sulfatos en el rango establecido en la normativa ambiental (0 -400 ppm).

El tiempo óptimo de precipitación, para todos los escenarios, es de 1 hora y se garantiza un porcentaje de remoción mayor al 70% en cualquier escenario planteado, debido a que se aplican dos agentes precipitantes.

El lodo generado en todas las muestras presentó unas características que lo hacen manejable a través de cualquier sistema de filtrado, también se debe acotar que el residuo sólido presentó un color amarillento, debido a la precipitación del plomo.

En todos los escenarios planteados se logró una remoción de los niveles de plomo, mayor al 95%, alcanzando concentraciones muy por debajo del límite máximo establecido en la normativa ambiental, así mismo, se logró la precipitación de metales: hierro, cobre, antimonio, manganeso, zinc y níquel; disminuyendo considerablemente sus concentraciones en el efluente tratado.

La medición de la turbidez, el amoníaco (en forma de nitrógeno) y la materia orgánica arrojó valores similares a las dos técnicas evaluadas anteriormente.

#### **V.5.- SELECCIÓN FINAL DE LA TÉCNICA DE PRECIPITACIÓN MÁS EFICIENTE.**

En esta sección se presenta un cuadro comparativo, tabla 5.18, entre las técnicas aplicadas a escala de laboratorio, que facilita la determinación de los parámetros que permitieron seleccionar el método más eficiente para ser aplicado como tratamiento del efluente final.

A continuación, en la tabla 5.19 se describen los criterios bajo los cuales se basó la evaluación planteada.

Una vez definidos estos criterios y aplicados a la información de la tabla 5.18, se tiene, se estructuró la matriz de selección presentada en la tabla 5.20, la cual permitió determinar la técnica de precipitación más eficiente.

**Tabla 5.18:** Cuadro comparativo entre técnicas

Escenario	pH	Tiempo de Precipitación (horas)	Porcentaje de Remoción $\text{SO}_4^{-2}$ %	Concentración de $\text{SO}_4^{-2}$ Residual (ppm)	Porcentaje de Remoción $\text{Pb}^{+2}$ %	Volumen de Lodo Generado (litros)	Costos/m <sup>3</sup> (Bs)
Cal							
8500	11	13	70	2440	99	0,20	1.500
5000	12	3	51	2370	99	0,15	2.400
2500	12	1 - 2	34	1743	99	0,11	3.600
Carbonato - Cloruro							
8500	7	1 - 2	38	5263	98	0,23	67.000
5000	8	1 - 2	51	2293	99	0,21	102.000
2500	7	1 - 2	75	655	99	0,20	137.000
Cal - Cloruro							
8500	8	1	78	1920	96	0,15	33.500
5000	8,5	1	75	1230	99	0,13	34.400
2500	7	1	80	533	95	0,10	35.600

**Tabla 5.19:** Criterios de evaluación de la matriz de selección

<b>Criterio</b>	<b>Deficiente</b>	<b>Regular</b>	<b>Bueno</b>	<b>Excelente</b>
Remoción de $\text{SO}_4^{-2}$ y $\text{Pb}^{+2}$	>40%	40 – 70%	70 – 90%	< 90%
pH óptimo	< 6 ó >9	5,5 – 9,5	6 - 9	7
Volumen de lodo	<200 ml	150 – 200 ml	100 – 150 ml	> 100 ml
Tiempo de precipitación	< 3 horas	2 – 3 horas	1 – 2 horas	1 hora
Remoción de metales	< 40%	40 – 70%	70 – 90%	> 90%
Costos / $\text{m}^3$	> 50.000 Bs	25.000 – 50.000 Bs	5.000 – 25.000 Bs	< 5.000 Bs

Una vez desarrollada la matriz de selección, se observó que en seis de los siete parámetros evaluados, la precipitación con cal y cloruro de bario obtuvo la mayor puntuación, traducándose esto en una mejor eficiencia, en consecuencia, se determinó que la técnica más eficiente para la remoción de sulfatos del efluente final de Acumuladores Titán C.A. es, la precipitación con cal y cloruro de bario.

**Tabla 5.20:** Matriz de selección de la técnica más eficiente

		Max. Punt	Cal		Carbonato - cloruro		Cal - cloruro	
			Puntuacion	Aporte	Puntuacion	Aporte	Puntuacion	Aporte
Sulfatos	Escenario 1	12	75	9	25	3	75	9
	Escenario 2	4	50	2	50	2	75	3
	Escenario 3	4	25	1	75	3	75	3
	<b>Subtotal</b>	<b>20</b>		<b>12</b>		<b>11</b>		<b>15</b>
Plomo	Escenario 1	9	100	9	100	9	100	9
	Escenario 2	3	100	3	75	2,25	100	3
	Escenario 3	3	100	3	100	3	100	3
	<b>Subtotal</b>	<b>15</b>		<b>15</b>		<b>12</b>		<b>15</b>
pH	Escenario 1	9	25	2,25	100	9	100	9
	Escenario 2	3	25	0,75	75	2,25	100	3
	Escenario 3	3	25	0,75	100	3	100	3
	<b>Subtotal</b>	<b>15</b>		<b>3,75</b>		<b>9</b>		<b>15</b>
Vol. Lodo	Escenario 1	9	50	4,5	25	2,25	50	4,5
	Escenario 2	3	75	2,25	25	0,75	75	2,25
	Escenario 3	3	100	3	25	0,75	100	3
	<b>Subtotal</b>	<b>15</b>		<b>9,75</b>		<b>3,75</b>		<b>9,75</b>
Tiempo	Escenario 1	6	50	3	50	3	100	6
	Escenario 2	2	50	1	50	1	100	2
	Escenario 3	2	75	1,5	50	1	100	2
	<b>Subtotal</b>	<b>10</b>		<b>5,5</b>		<b>5</b>		<b>10</b>
Metales	Escenario 1	6	25	1,5	25	1,5	75	4,5
	Escenario 2	2	25	0,5	25	0,5	50	1
	Escenario 3	2	25	0,5	25	0,5	50	1
	<b>Subtotal</b>	<b>10</b>		<b>2,5</b>		<b>2,5</b>		<b>6,5</b>
Costos	Escenario 1	9	100	9	25	2,25	50	4,5
	Escenario 2	3	100	3	25	0,75	50	1,5
	Escenario 3	3	100	3	25	0,75	50	1,5
	<b>Subtotal</b>	<b>15</b>		<b>15</b>		<b>3,75</b>		<b>7,5</b>
<b>TOTAL</b>		<b>100</b>		<b>64</b>		<b>52</b>		<b>79</b>

Escala	
100 Excelente	50 Regular
75 Bueno	25 Deficiente

Escenario 1	8500 ppm
Escenario 2	5000 ppm
Escenario 3	2500 ppm

***CAPÍTULO VI***  
***CONCLUSIONES***

A continuación se presentan las conclusiones obtenidas en el desarrollo de este Trabajo Especial de Grado.

### **VI.1.- DELIMITACIÓN DE LA SITUACIÓN ACTUAL DE LA PLANTA.**

- Las etapas del proceso generadoras de residuos líquidos, se encuentran ubicadas en las áreas de: fabricación de rejillas, empastado y curado, acabado final, baterías industriales, baterías especiales y devoluciones.
- Se tienen un total de catorce descargas de líquido residual vertidas a la planta de tratamiento.
- Las descargas que aportan mayor cantidad de líquido residual a la planta de tratamiento son generadas en mesas de carga y en empastado, contribuyendo en un 36,5 y 16,8% respectivamente.
- Las fuentes que generan un incremento desproporcionado en los niveles de sulfatos en el efluente final, se encuentran en las áreas de: acabado final, baterías industriales, baterías especiales y devoluciones.
- Las fuentes que generan un incremento desproporcionado en los niveles de plomo en el efluente final se encuentran en el área de empastado y curado.
- Ninguna de las descargas ricas en sulfatos puede ser tratada y reinsertada al proceso como agua de dilución del ácido.

- Sólo la descarga generada por las mesas de carga es vertida en forma continua a la planta de tratamiento.
- Se determinó que los únicos contaminantes críticos del efluente son el plomo y los sulfatos.
- En las áreas de llenado, baterías especiales y baterías industriales, el efluente presenta trazas de grasa.
- Los efluentes de la llenadora, baterías industriales, baterías especiales y las mesas de carga presentan concentraciones bastante elevadas de hierro.
- Los efluentes de baterías industriales, baterías especiales y las mesas de carga presentan concentraciones de cobre que exceden el límite máximo establecido en la normativa ambiental.
- El efluente de baterías especiales presentan concentraciones de zinc que exceden en forma desproporcionada el límite máximo establecido.
- Las descargas generadas en la llenadora y en las mesas de carga, son las que aportan mayor concentración de sulfatos al efluente final.
- La descarga generada en el área de empastado es la que aporta mayor concentración de sulfatos al efluente final.

## VI.2.- ELABORACIÓN DE UNA PROPUESTA DE ADECUACIÓN AMBIENTAL.

- Al implementar las medidas preventivas, se disminuye en un 80% la concentración de sulfatos en el efluente final, y en un 60% su caudal.
- Al evaluar todas las técnicas aplicables para la remoción de sulfatos, se determinó que la más aplicable para tratar el efluente de la empresa es neutralización – precipitación.
- Los agentes precipitantes aplicables al tratamiento son cal y cloruro de bario.
- La concentración óptima de la solución de cal para tratar el efluente es de 100gr de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  /litro de  $\text{H}_2\text{O}$ .
- La concentración óptima de la solución de carbonato de sodio para neutralizar el efluente es 250 gr de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  / litro.
- La dosificación adecuada de la solución de cloruro de bario, con concentración de 100 gr de  $\text{BaCl}_2$  / litro de  $\text{H}_2\text{O}$ , es de 40 ml / litro de agua residual.
- Para las pruebas de precipitación con cal se tiene que:
  - a. A medida que se incrementó la concentración inicial de sulfatos, aumentó el porcentaje de remoción.
  - b. El pH óptimo para la aplicación del tratamiento es 12.
  - c. El tiempo óptimo de precipitación es de tres horas.
  - d. El residuo sólido generado es un lodo con viscosidad manejable.

- e. La cantidad de lodo generada fluctuó entre un 11% y un 20% del volumen de la muestra
  - f. Se obtuvo 99% de remoción de plomo en todos los escenarios planteados.
- Para las pruebas de precipitación con carbonato de sodio y cloruro de bario se tiene que:
- a. A medida que se disminuyó la concentración inicial de sulfatos, aumentó el porcentaje de remoción.
  - b. El pH óptimo para la aplicación del tratamiento varía según la concentración inicial de sulfatos, fluctuando éste entre 7 y 9,5.
  - c. El tiempo óptimo de precipitación es entre 1 y 2 horas.
  - d. El residuo sólido generado es una arenilla formada por partículas muy finas.
  - e. La cantidad de lodo generada representó aproximadamente un 20% del volumen de la muestra.
  - f. Se obtuvo 99% de remoción de plomo en todos los escenarios planteados, entre pH 6,5 y 9.
- Para las pruebas de precipitación con cal y cloruro de bario se tiene que:
- a. El porcentaje de remoción de sulfatos permaneció constante en todos los escenarios planteados, alrededor de un 75%.
  - b. El pH óptimo para la aplicación del tratamiento de encuentra entre 7 y 8.
  - c. El tiempo óptimo de precipitación es de una hora.
  - d. El residuo sólido generado es un lodo con viscosidad manejable.
  - e. La cantidad de lodo generada fluctuó entre un 10% y un 15% del volumen de la muestra

- f. Se obtuvo 99% de remoción de plomo en todos los escenarios planteados.
- Para todas las técnicas empleadas:
  - a. Se logró la precipitación de metales: hierro, cobre, antimonio, manganeso, zinc y níquel; disminuyendo considerablemente sus concentraciones en el efluente tratado.
  - b. A pesar de que se alcanzaron altos porcentajes de remoción, no se logró insertar las concentraciones de sulfatos, dentro del rango establecido en la normativa ambiental.
- La técnica más económica, es la precipitación con cal, y la más costosa en la precipitación con carbonato de sodio y cloruro de bario.
- La técnica de remoción más eficiente, es la precipitación con cal y cloruro de bario.

***CAPÍTULO VII***  
***RECOMENDACIONES***

A continuación se presentan una serie de recomendaciones con el objetivo de mejorar los resultados obtenidos en este Trabajo Especial de Grado.

- Una de las medidas preventivas propuestas en el desarrollo de este trabajo es segregar las descargas generadas en el área de devoluciones y de carga de baterías especiales. Para que esto pueda llevarse a cabo, se sugiere hacer un estudio específico al ácido contaminado con la finalidad de determinar un tratamiento que pueda ser aplicado al mismo y disponerle un destino final.
- Hacer un estudio al efluente generado en la regeneración de suavizadores y desmineralizadores, con la finalidad de darle una disposición final y poder segregar estas descargas de la planta de tratamiento; ya que es un líquido con alto contenido de compuestos químicos y afecta la eficiencia del funcionamiento de la misma.
- Hacer un estudio al lodo generado en las técnicas de precipitación, con la finalidad de evaluar el manejo y la disposición final del mismo.
- Hacer un estudio sobre el impacto que pueda causar la implementación de la técnica de remoción propuesta en este Trabajo Especial de Grado, en el funcionamiento de la planta de tratamiento de aguas residuales.
- Evaluar la aplicación de un tratamiento al efluente posterior a la precipitación, como intercambio iónico u ósmosis inversa, con la finalidad de insertar los niveles de sulfatos dentro del rango establecido en la normativa ambiental.

## ***REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

1. ACSMedioAmbiente. **Separación por Membrana para el Tratamiento del Agua Residual.** [Artículo en línea] Disponible: <http://www.acsmedioambiente.com/LoNuevo/septiembre.htm>. [Consulta:2006, abril, 23].
2. Aleixandre, G. **Nanofiltration for sulfate removal and water reuse of the pickling and tanning processes in a tannery.** Desalination. Vol. 179. No. 1 – 3, 2005, pp. 307 – 313.
3. Ambioconsult C.A., Propuesta de Ingeniería Básica y de Detalles de un Sistema de Tratamiento de Efluentes Residuales. Cagua. 1998.
4. APHA, American Pollution Health Association. **Standard Methods for the examination of water and wastewater.** 20° Edición, USA, 1998.
5. Baltazar, V. **The selective recovery and concentration of sulphuric acid by electrodialysis.** Hydrometallurgy. Vol. 30. No. 1-3, 1992, pp. 463 – 481.
6. Bibliotécnica. **Bacterias Sulfato – Reductoras.** [Enciclopedia en línea] Disponible en: <http://bibliotecnica.upc.es/PFC/arxiu/migrats/31389-8.pdf> . Consulta [2006, abril, 10]
7. Boshoff G, Duncan J, Rose PD. **The use of micro-algal biomass as a carbon source for biological sulphate reducing systems.** Water Research. Vol 38. No. 11, 2004, pp. 2659-2666.
8. Brown, T y Lemay, E. (1987). **Química la Ciencia Central.** 3ra ed. Prentice Hall. México. 893p.

9. Consultaguas. **Estudio Planta Piloto Remoción de Sulfatos**. Cagua. 2002.
10. Fernández. J., **Introducción a la producción más limpia**. Universidad Central de Venezuela. Caracas. 2003.
11. Grupo Duncan., **Conocimiento Básico**. Caracas 2001.
12. Gottliebsen, K. **Recovery of sulfuric acid from copper tank house electrolyte bleeds**. Hydrometallurgy. Vol. 56. No 3, 2000, pp. 293 – 307.
13. Jeong, J. **Recovery of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> from waste acid solution by a diffusion dialysis method** Journal of Hazardous Materials. Journal of Hazardous Materials. Vol. 124. No. 1 – 3, 2005, pp. 230 – 235.
14. Kabdasli, I., Tünay, O. y Orhon, D. **Sulfate removal from indigo dyeing textile wastewaters**. Water Science and Technology. Vol. 32. No 12, 1995, pp 21-27.
15. Lenntech. **Tratamiento del Agua**. [Enciclopedia en línea] Disponible: <http://www.lenntech.com/espanol/home-esp.htm> [Consulta 2005, noviembre, 14]
16. Mani, N. **Aquatech membrane technology for recovery of acid/base values for salt streams**. Desalination. Vol 68. No. 2-3. 1998. pp. 149-166.

17. MARNR – Ministerio del Ambiente y Recursos Naturales Renovables. GACETA OFICIAL DE LA REPUBLICA DE VENEZUELA No. 5212. Decreto No. 883. **Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluente Líquidos.** Caracas, 1995.
18. Mohan, V. **Bioaugmentation of an anaerobic sequencing batch biofilm reactor (AnSBBR) with immobilized sulphate reducing bacteria (SRB) for the treatment of sulphate bearing chemical wastewater.** Process Biochemistry. Vol. 40. No 8, 2005, pp. 2849-2857.
19. Nenov, V. **Recovery of sulphuric acid from waste aqueous solutions containing arsenic by ion exchange.** Hydrometallurgy. Vol. 44. No. 1-2, 1997. pp. 43-52.
20. Perry, R. **Manual del Ingeniero Químico.** Editorial Mc Graw-Hill. 7ma Edición. México. 1992. Tomo VI
21. Pourcelly, G. y Tugas, I., **Electrotransport of sulphuric acid in special anion exchange membranes for the recovery of acids.** Journal of Membrane Science. Vol. 97. No. 27. 1994. pp. 99-107.
22. Rodríguez, J. **Evaluación del Sistema de Manejo de Efluentes Líquidos de Acumuladores Titán C.A.** Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela. 2005.
23. Romero, J. **Tratamiento de Aguas Residuales. Teoría y principios de diseño.** Editorial Escuela Colombiana de Ingeniería, 1º Edición. Colombia, 1999. 322 p.

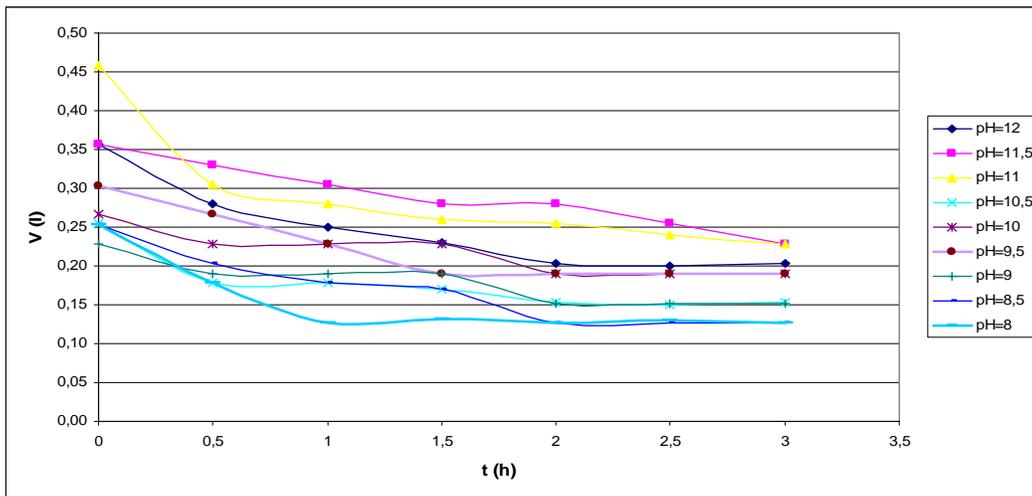
24. Siher, S. **Diseño de Una Planta Auxiliar de Tratamiento de Efluentes para la Empresa Acumuladores Titán C.A.** Trabajo especial de grado. Universidad Simón Bolívar. 2005.
25. Silva, J., **Sulphate removal from industrial wastewater using a packed-bed anaerobic reactor.** Process Biochemistry. Vol. 37. No 9, 2002, pp. 927 – 935.
26. Tanninen, J. **Separation of ions in acidic conditions using NF. Desalination.** Vol 147. 2002. pp. 295-299.
27. Tecnociencia. **Resinas de Intercambio Iónico.** [Enciclopedia en Línea]. Disponible: [http://www.tecnociencia.es/especiales/intercambio\\_ionico/introduccion.htm](http://www.tecnociencia.es/especiales/intercambio_ionico/introduccion.htm). [Consulta: 2006, marzo, 7]
28. TextosCientíficos. **Ácido Sulfúrico.** [Enciclopedia en Línea]. Disponible: <http://www.textoscientificos.com/residuos>. [Consulta: 2005, noviembre, 2]
29. Titán. **Manual de Salud, Seguridad y Ambiente: Control operacional. Operación y Control de la Planta de Tratamiento.** Cagua, 2004.
30. Vinal, W. (1955) **Storage Batteries.** 4ta ed. John Wiley & Sons, United States of America. 446p.

31. Wikipedia. **Ósmosis**. [Enciclopedia en línea]. Disponible: [http://es.wikipedia.org/wiki/Osmosis\\_inversa](http://es.wikipedia.org/wiki/Osmosis_inversa). [ Consulta, 2005 noviembre, 14]

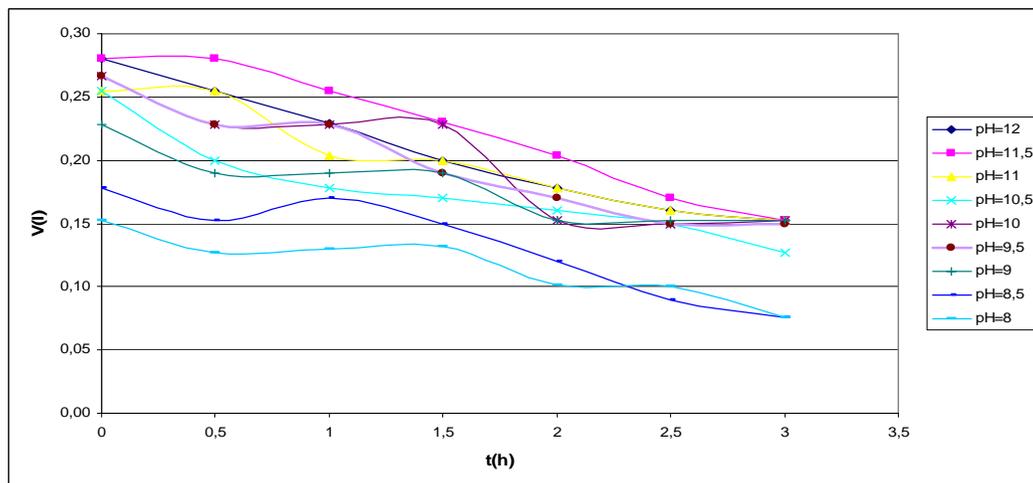
## **APÉNDICES**

**IX.1.- VOLUMEN DE LODO GENERADO EN LOS ENSAYOS.**

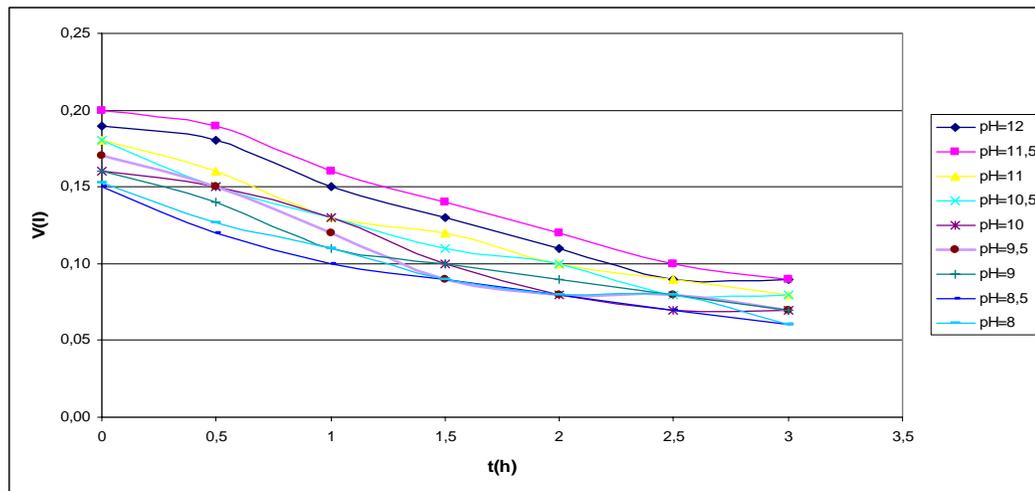
**PRECIPITACIÓN CON CAL.**



**Figura 9.1:** Efecto del pH sobre el volumen de lodo generado (escenario 1).

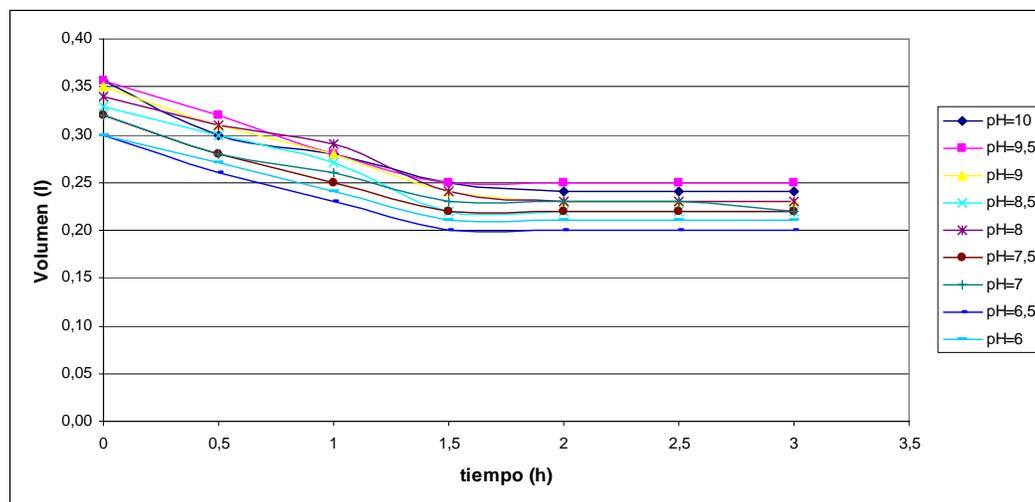


**Figura 9.2:** Efecto del pH sobre el volumen de lodo generado (escenario 2).

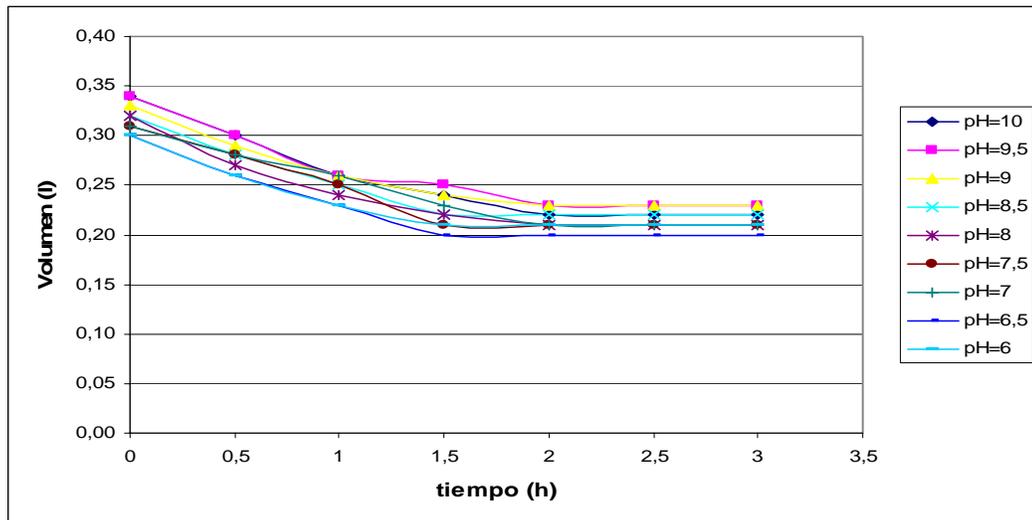


**Figura 9.3:** Volumen de lodo generado en el tiempo de precipitación (escenario 3).

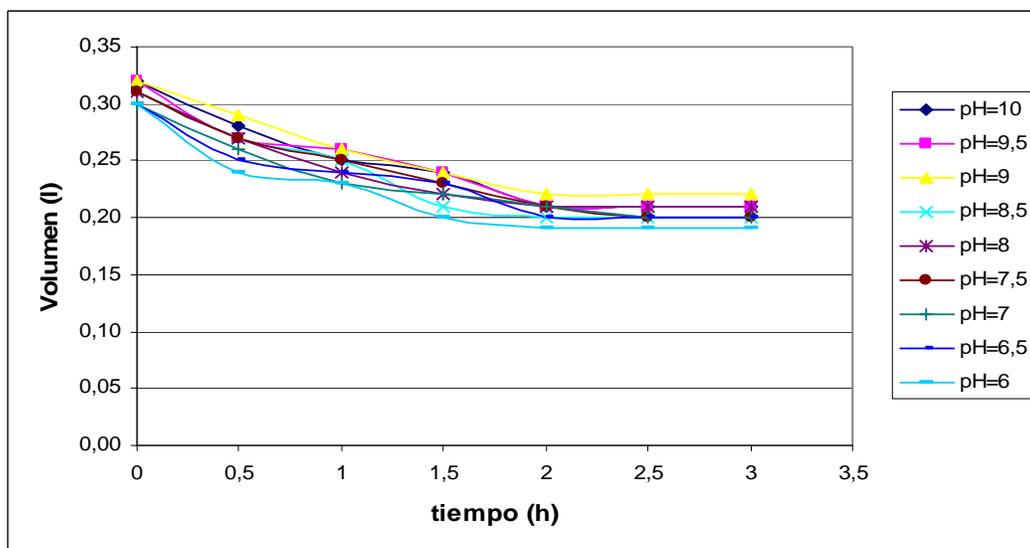
**PRECIPITACIÓN CON CARBONATO DE SODIO Y CLORURO DE BARIO.**



**Figura 9.4:** Volumen de lodo generado en el tiempo de precipitación (escenario 1).

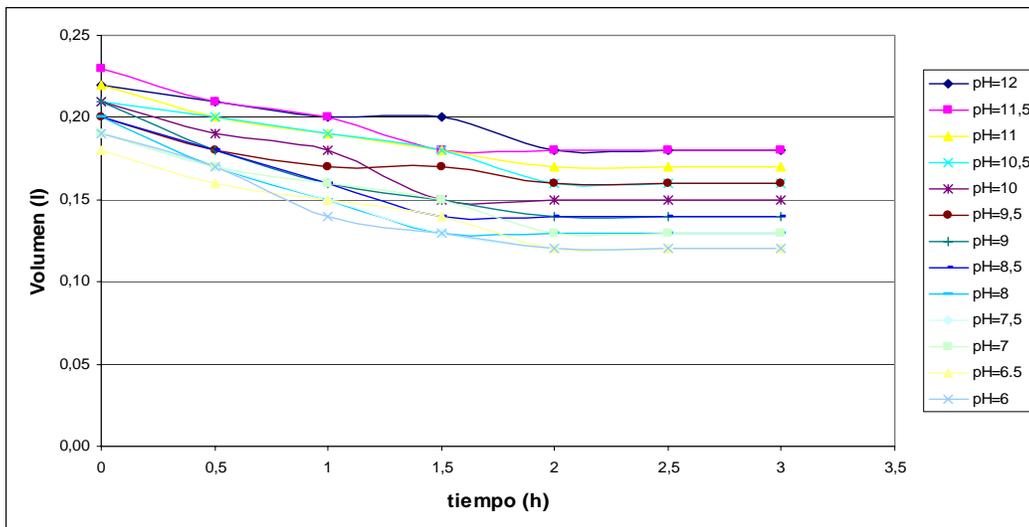


**Figura 9.5:** Volumen de lodo generado en el tiempo de precipitación (escenario 2).

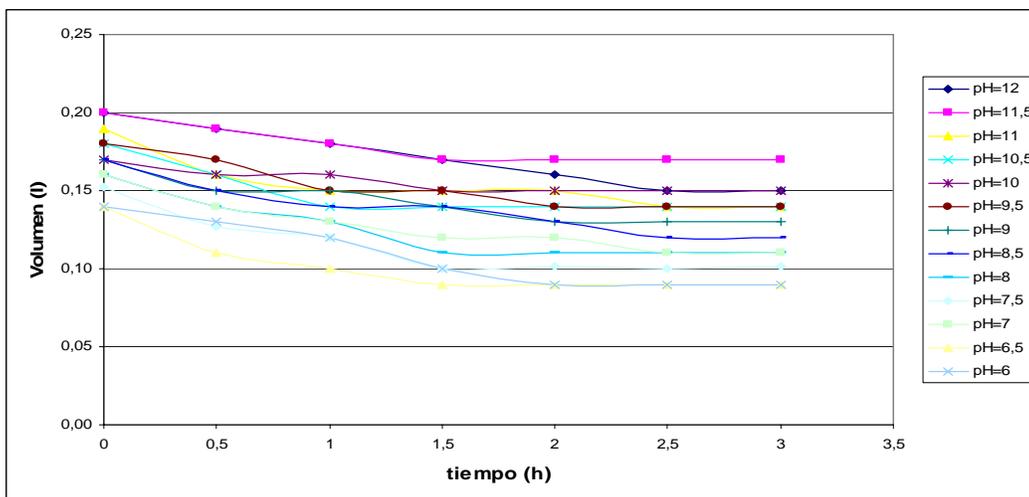


**Figura 9.6:** Volumen de lodo generado en el tiempo de precipitación (escenario 3).

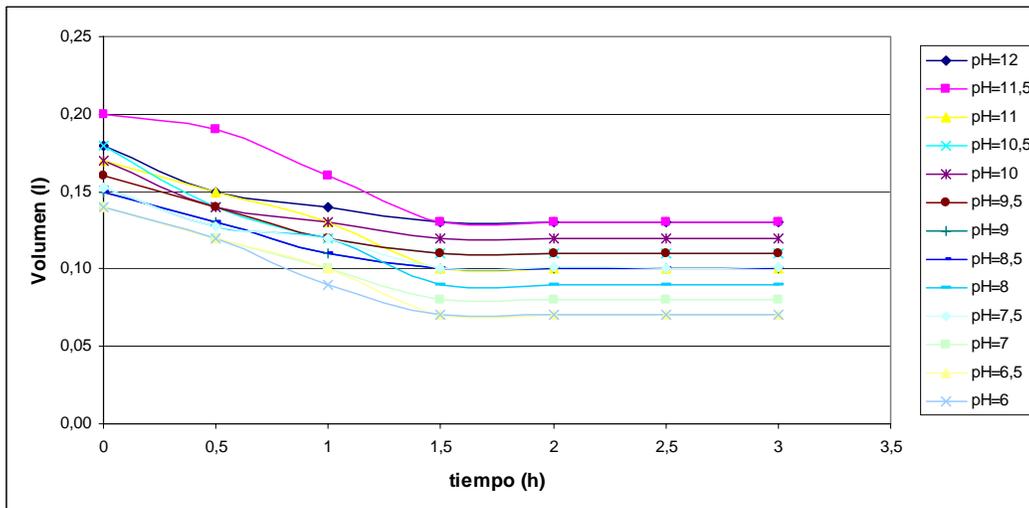
**PRECIPITACIÓN CON CAL Y CLORURO DE BARIO.**



**Figura 9.7:** Volumen de lodo generado en el tiempo de precipitación (escenario 1).



**Figura 9.8:** Volumen de lodo generado en el tiempo de precipitación (escenario 2).



**Figura 9.9:** Volumen de lodo generado en el tiempo de precipitación (escenario 3).

## IX.2.- REMOCIÓN DE METALES.

Para todas las tablas:

- La fila subrayada en amarillo contiene la concentración de metales en la muestra original (sin ser tratada).
- Las columnas subrayadas en azul, representan el porcentaje de remoción que se obtuvo en cada metal.

**Tabla 9.1:** Efecto del pH sobre de la remoción de metales – precipitación con Cal (escenario 1)

pH	Pb		Fe		Sb		Mn		Cu		Zn		Ni	
	(ppm)	%												
1,11	5,71	0,00	10,15	0,00	0,52	0,00	0,57	0,00	0,48	0,00	1,77	0,00	0,13	0,00
8	0,01	99,91	0,07	99,28	0,27	48,07	0,54	6,10	0,06	86,76	0,30	82,92	0,12	4,76
8,5	0,03	99,51	0,07	99,33	0,35	32,82	0,42	26,83	0,06	86,55	0,25	85,79	0,11	12,70
9	0,02	99,60	0,07	99,27	0,33	36,49	0,32	44,77	0,04	90,97	0,28	84,44	0,06	55,56
9,5	0,02	99,65	0,05	99,51	0,28	46,33	0,10	83,10	0,04	91,39	0,14	92,16	0,07	42,86
10	0,08	98,53	0,05	99,51	0,25	52,70	0,06	89,72	0,06	88,45	0,12	93,24	0,06	52,38
10,5	0,03	99,42	0,03	99,67	0,20	60,62	0,02	96,52	0,04	92,02	0,11	93,80	0,05	57,14
11	0,02	99,58	0,03	99,69	0,23	56,56	0,02	97,39	0,08	83,82	0,13	92,45	0,06	56,35
11,5	0,03	99,40	0,15	98,50	0,32	38,22	0,03	94,95	0,08	82,77	0,139	92,16	0,02	84,13
12	0,04	99,39	0,05	99,55	0,38	26,83	0,02	96,86	0,07	85,08	0,16	90,76	0,02	81,75

**Tabla 9.2:** Efecto del pH sobre de la remoción de metales – precipitación con Cal (escenario 2)

pH	Pb (ppm)	%	Fe (ppm)	%	Sb (ppm)	%	Mn (ppm)	%	Cu (ppm)	%	Zn (ppm)	%	Ni (ppm)	%
1,33	3,71	0,00	20,00	0,00	0,44	0,00	0,41	0,00	0,95	0,00	2,64	0,00	0,23	0,00
8	0,02	99,46	0,09	99,58	0,31	30,30	0,21	48,04	0,03	96,41	0,47	82,27	0,05	80,60
8,5	0,03	99,11	0,03	99,84	0,24	44,42	0,14	64,95	0,03	96,62	0,04	98,52	0,05	78,02
9	0,03	99,22	0,03	99,85	0,23	47,61	0,15	63,97	0,04	95,67	0,02	99,39	0,09	61,64
9,5	0,03	99,08	0,06	99,72	0,13	71,53	0,02	94,36	0,03	96,94	0,03	98,86	0,07	68,10
10	0,06	98,52	0,16	99,23	0,23	46,70	0,04	90,93	0,04	96,30	0,07	97,35	0,15	33,62
10,5	0,02	99,49	0,04	99,82	0,01	98,68	0,04	90,44	0,06	93,88	0,06	97,61	0,14	40,52
11	0,03	99,33	0,15	99,24	0,23	48,29	0,04	90,93	0,05	95,04	0,05	98,11	0,13	45,26
11,5	0,04	98,89	0,02	99,88	0,36	17,77	0,03	92,40	0,05	94,30	0,27	89,73	0,13	42,24
12	0,06	98,52	0,04	99,80	0,34	22,55	0,03	93,87	0,07	92,93	0,31	88,11	0,05	78,88

**Tabla 9.3:** Efecto del pH sobre de la remoción de metales – precipitación con Cal (escenario 3)

pH	Pb (ppm)	%	Fe (ppm)	%	Sb (ppm)	%	Mn (ppm)	%	Cu (ppm)	%	Zn (ppm)	%	Ni (ppm)	%
1,88	4,71	0,00	12,08	0,00	0,45	0,00	0,49	0,00	0,71	0,00	2,21	0,00	0,24	0,00
8	0,01	99,73	0,08	99,35	0,29	36,11	0,29	41,34	0,05	93,18	0,39	82,53	0,08	65,26
8,5	0,03	99,35	0,05	99,58	0,35	23,11	0,23	54,07	0,05	93,25	0,15	93,41	0,05	77,47
9	0,06	98,76	0,05	99,57	0,28	37,89	0,17	65,17	0,04	94,10	0,15	93,38	0,10	58,11
9,5	0,03	99,43	0,05	99,56	0,20	55,22	0,06	87,78	0,04	95,08	0,08	96,17	0,07	69,26
10	0,07	98,52	0,10	99,15	0,24	46,78	0,05	90,22	0,05	93,68	0,10	95,70	0,09	61,26
10,5	0,03	99,45	0,04	99,71	0,10	76,69	0,03	93,99	0,05	93,25	0,09	96,08	0,10	59,58
11	0,02	99,48	0,09	99,24	0,23	49,78	0,08	83,50	0,06	91,29	0,09	95,83	0,09	61,68
11,5	0,04	99,20	0,09	99,27	0,34	24,33	0,09	82,48	0,07	90,44	0,39	82,33	0,08	67,58
12	0,05	99,04	0,04	99,64	0,36	20,11	0,12	76,58	0,07	90,30	0,24	89,17	0,08	68,42

**Tabla 9.4:** Efecto del pH sobre de la remoción de metales – precipitación con Carbonato de Sodio y Cloruro de Bario (escenario 1)

pH	Pb (ppm)	%	Fe (ppm)	%	Sb (ppm)	%	Mn (ppm)	%	Cu (ppm)	%	Zn (ppm)	%	Ni (ppm)	%
1,31	2,34	0,00	10,53	100,0	0,80	0,00	0,23	0,00	0,61	0,00	1,47	0,00	0,36	0,00
6	0,03	98,63	0,05	99,51	0,30	61,90	0,20	10,13	0,10	83,33	0,82	44,08	0,30	17,13
6,5	0,04	98,29	0,04	99,67	0,32	60,40	0,18	20,70	0,07	87,79	0,17	88,37	0,28	22,47
7	0,04	98,46	0,03	99,72	0,33	58,27	0,06	72,69	0,05	91,75	0,12	92,11	0,24	33,43
7,5	0,03	98,59	0,06	99,40	0,36	54,39	0,01	95,59	0,07	89,11	0,02	98,64	0,15	58,43
8	0,03	98,85	0,12	98,88	0,39	50,75	0,01	96,48	0,07	88,28	0,02	98,71	0,10	70,79
8,5	0,02	98,97	0,31	97,08	0,45	44,11	0,01	97,80	0,11	82,51	0,01	99,05	0,15	56,74
9	0,05	97,99	0,60	94,33	0,47	40,73	0,01	97,80	0,10	84,16	0,00	99,93	0,09	75,56
9,5	0,23	90,00	1,96	81,43	0,50	37,72	0,01	97,36	0,12	80,20	0,00	99,73	0,09	75,28
10	0,39	83,25	4,12	60,86	0,78	2,63	0,02	93,39	0,11	82,51	0,11	92,59	0,14	59,83

**Tabla 9.5:** Efecto del pH sobre de la remoción de metales – precipitación con Carbonato de Sodio y Cloruro de Bario (escenario 2)

pH	Pb (ppm)	%	Fe (ppm)	%	Sb (ppm)	%	Mn (ppm)	%	Cu (ppm)	%	Zn (ppm)	%	Ni (ppm)	%
1,42	3,13	0,00	2,56	0,00	1,50	0,00	0,10	0,00	0,99	0,00	0,54	0,00	0,18	0,00
6	0,11	96,55	0,01	99,61	0,07	95,08	0,07	25,51	0,10	89,73	0,50	7,93	0,13	26,70
6,5	0,04	98,75	0,07	97,26	0,20	86,49	0,06	35,71	0,10	89,73	0,40	26,94	0,09	48,30
7	0,03	99,04	0,03	98,71	0,21	86,16	0,02	75,51	0,11	89,12	0,21	60,89	0,08	56,82
7,5	0,03	99,17	0,05	97,93	0,31	79,31	0,01	91,84	0,09	90,53	0,03	94,46	0,07	63,07
8	0,02	99,36	0,17	93,55	0,38	74,52	0,00	96,94	0,11	88,72	0,01	99,08	0,06	64,77
8,5	0,02	99,30	0,23	91,04	0,39	73,92	0,00	96,94	0,09	90,74	0,00	99,26	0,06	66,48
9	0,14	95,59	0,55	78,37	0,42	71,99	0,01	90,82	0,09	90,63	0,00	99,45	0,06	68,18
9,5	0,42	86,44	1,06	58,47	0,43	71,19	0,01	85,71	0,11	89,43	0,00	99,26	0,05	69,32
10	0,57	81,80	1,93	24,44	0,62	58,55	0,03	74,49	0,12	88,32	0,10	80,81	0,05	69,32

**Tabla 9.6:** Efecto del pH sobre de la remoción de metales – precipitación con Carbonato de Sodio y Cloruro de Bario (escenario 3)

pH	Pb (ppm)	%	Fe (ppm)	%	Sb (ppm)	%	Mn (ppm)	%	Cu (ppm)	%	Zn (ppm)	%	Ni (ppm)	%
1,42	4,11	0,00	2,63	0,00	0,85	0,00	0,03	0,00	0,88	0,00	0,82	0,00	0,16	0,00
6	0,14	96,62	0,03	98,90	0,32	62,37	0,03	0,00	0,18	79,45	0,66	19,66	0,06	63,69
6,5	0,04	99,10	0,01	99,73	0,35	58,93	0,03	9,09	0,16	82,31	0,36	56,19	0,04	75,16
7	0,04	99,15	0,01	99,58	0,37	56,57	0,03	12,12	0,16	81,74	0,28	66,26	0,04	76,43
7,5	0,04	99,15	0,01	99,51	0,39	54,32	0,02	48,48	0,19	78,08	0,10	87,62	0,03	78,98
8	0,02	99,61	0,02	99,35	0,39	53,61	0,00	96,97	0,18	79,91	0,09	88,96	0,03	80,89
8,5	0,02	99,42	0,02	99,24	0,40	52,54	0,00	90,91	0,20	77,74	0,05	93,57	0,03	83,44
9	0,03	99,29	0,03	98,90	0,41	52,07	0,01	84,85	0,17	80,25	0,06	92,96	0,03	81,53
9,5	0,08	98,03	0,28	89,32	0,44	47,93	0,03	15,15	0,18	79,00	0,04	95,63	0,03	84,08
10	0,11	97,27	0,49	81,52	0,47	44,02	0,02	27,27	0,16	82,31	0,14	83,50	0,02	87,26

**Tabla 9.7:** Efecto del pH sobre de la remoción de metales – precipitación con Cal y Cloruro de Bario  
(escenario 1)

pH	Pb (ppm)	%	Fe (ppm)	%	Sb (ppm)	%	Mn (ppm)	%	Cu (ppm)	%	Zn (ppm)	%	Ni (ppm)	%
1,21	2,79	0,00	2,33	0,00	0,68	0,00	0,35	0,00	0,77	0,00	1,41	0,00	0,16	0,00
6	0,36	87,01	0,08	96,74	0,57	17,25	0,29	15,65	0,30	60,55	0,41	71,00	0,14	15,85
6,5	0,35	87,58	0,07	96,91	0,55	19,44	0,27	21,74	0,26	66,80	0,38	73,13	0,13	21,34
7	0,24	91,53	0,06	97,43	0,52	24,12	0,25	28,12	0,21	72,27	0,38	73,20	0,13	23,17
7,5	0,12	95,66	0,05	97,69	0,42	39,33	0,13	62,61	0,20	74,22	0,24	82,81	0,10	39,02
8	0,10	96,45	0,06	97,60	0,37	46,20	0,19	44,06	0,18	76,69	0,17	87,98	0,09	43,90
8,5	0,10	96,52	0,06	97,60	0,36	47,08	0,19	46,38	0,16	79,82	0,09	93,99	0,07	54,88
9	0,09	96,81	0,05	97,90	0,36	47,95	0,18	48,70	0,13	82,94	0,07	95,33	0,06	65,85
9,5	0,08	97,02	0,04	98,24	0,35	48,25	0,11	68,99	0,12	84,38	0,03	97,81	0,06	65,85
10	0,08	97,27	0,03	98,59	0,34	50,29	0,04	89,30	0,09	88,41	0,01	99,36	0,06	65,24
10,5	0,07	97,45	0,02	99,10	0,33	51,75	0,01	96,23	0,07	90,63	0,01	99,43	0,04	73,78
11	0,07	97,60	0,01	99,49	0,33	51,75	0,01	96,52	0,06	92,58	0,01	99,50	0,03	81,10
11,5	0,05	98,21	0,01	99,57	0,27	60,53	0,01	96,81	0,04	94,66	0,01	99,65	0,02	86,59
12	0,05	98,35	0,01	99,61	0,21	70,03	0,01	97,10	0,04	95,31	0,00	99,93	0,01	93,90

**Tabla 9.8:** Efecto del pH sobre de la remoción de metales – precipitación con Cal y Cloruro de Bario  
(escenario 2)

pH	Pb (ppm)	%	Fe (ppm)	%	Sb (ppm)	%	Mn (ppm)	%	Cu (ppm)	%	Zn (ppm)	%	Ni (ppm)	%
1,43	5,43	0,00	2,55	0,00	0,91	0,00	0,47	0,00	0,88	0,00	1,76	0,00	0,27	0,00
6	0,29	94,66	0,13	95,10	0,80	11,87	0,40	15,53	0,35	60,73	1,24	29,93	0,22	19,26
6,5	0,28	94,86	0,11	95,81	0,77	15,05	0,35	26,38	0,32	64,25	1,06	39,68	0,18	35,19
7	0,23	95,76	0,10	95,92	0,66	27,03	0,20	58,30	0,28	68,44	0,78	56,07	0,10	61,48
7,5	0,12	97,83	0,08	96,75	0,59	35,60	0,17	64,04	0,24	73,33	0,67	62,13	0,09	65,56
8	0,11	98,03	0,08	96,75	0,68	25,49	0,14	69,79	0,22	75,60	0,17	90,48	0,08	69,26
8,5	0,05	99,04	0,07	97,41	0,58	36,48	0,08	83,83	0,20	76,96	0,02	99,15	0,07	75,56
9	0,04	99,21	0,06	97,69	0,83	9,23	0,08	83,40	0,19	78,21	0,01	99,49	0,05	81,85
9,5	0,03	99,41	0,05	97,96	0,90	1,21	0,04	91,91	0,18	79,23	0,01	99,55	0,05	80,74
10	0,08	98,47	0,05	98,08	0,86	5,60	0,02	96,81	0,15	83,54	0,01	99,72	0,05	81,85
10,5	0,07	98,75	0,03	98,75	0,72	21,10	0,02	96,81	0,12	86,38	0,01	99,72	0,03	88,15
11	0,09	98,29	0,03	98,82	0,81	11,54	0,01	97,45	0,11	87,29	0,00	99,83	0,03	88,89
11,5	0,04	99,36	0,04	98,47	0,36	60,77	0,01	98,09	0,11	87,29	0,00	99,94	0,03	88,15
12	0,09	98,32	0,03	98,75	0,37	59,01	0,01	98,09	0,09	90,01	0,00	99,94	0,03	88,15

**Tabla 9.9:** Efecto del pH sobre de la remoción de metales – precipitación con Cal y Cloruro de Bario  
(escenario 3)

pH	Pb (ppm)	%	Fe (ppm)	%	Sb (ppm)	%	Mn (ppm)	%	Cu (ppm)	%	Zn (ppm)	%	Ni (ppm)	%
1,81	1,87	0,00	1,71	0,00	0,39	0,00	0,12	0,00	0,55	0,00	3,36	0,00	0,11	0,00
6	0,09	95,08	0,08	95,25	0,37	7,12	0,10	16,67	0,18	68,06	2,73	18,80	0,06	50,44
6,5	0,08	95,51	0,08	95,37	0,29	26,46	0,10	17,50	0,09	83,30	2,48	26,33	0,05	56,64
7	0,09	95,13	0,04	97,83	0,26	33,33	0,11	12,50	0,09	84,21	2,59	22,97	0,05	56,64
7,5	0,08	95,77	0,02	98,89	0,25	35,37	0,09	24,17	0,08	84,75	2,46	26,72	0,05	58,41
8	0,07	96,15	0,04	97,77	0,20	48,85	0,08	30,83	0,08	85,30	1,76	47,75	0,05	59,29
8,5	0,05	97,22	0,04	97,48	0,21	47,84	0,07	40,83	0,08	86,21	1,68	49,93	0,04	65,49
9	0,09	95,08	0,03	98,36	0,21	46,06	0,06	49,17	0,07	87,11	0,87	74,17	0,03	70,80
9,5	0,09	94,97	0,05	97,19	0,21	45,80	0,03	75,83	0,07	87,11	0,03	99,23	0,03	70,80
10	0,01	99,25	0,05	97,19	0,22	45,29	0,01	89,17	0,07	88,02	0,03	99,23	0,03	74,34
10,5	0,07	96,09	0,05	97,30	0,22	43,51	0,02	84,17	0,05	90,74	0,02	99,46	0,03	76,11
11	0,10	94,92	0,03	98,36	0,23	41,98	0,01	95,00	0,05	91,11	0,02	99,46	0,02	84,07
11,5	0,06	96,79	0,05	97,30	0,21	46,06	0,01	90,83	0,04	92,01	0,05	98,60	0,00	99,12
12	0,04	97,91	0,08	95,13	0,21	45,80	0,01	88,33	0,04	92,38	0,06	98,10	0,00	99,12