

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA



“REMOCIÓN DE SULFATOS EN AGUA DE PURGA DE CALDEROS PARA
SU VERTIMIENTO SEGURO”

TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE
INGENIERO QUÍMICO

JACK DIONNY CÁCERES HUAMANÍ

JAVIER GUALLA CACHI ROCA

Callao, 2022

PERÚ

PRÓLOGO DEL JURADO

La presente tesis fue Sustentada por los Bachilleres **JACK DIONNY CÁCERES HUAMANÍ** y **JAVIER GUALLA CACHI ROCA** ante el **JURADO DE SUSTENTACIÓN DE TESIS** conformado por los siguientes Profesores Ordinarios:

Ing. ANCIETA DEXTRE, CARLOS ALEJANDRO	Presidente
Ing. SUERO IQUIAPAZA, POLICARPO AGATÓN	Secretario
Lic. ALVARADO BRAVO, NESTOR MARCIAL	Vocal
Ing. CARRASCO VENEGAS, LUIS AMÉRICO	Asesor

Tal como está asentado en el Libro de Actas N° 1 de Tesis Folio N° 98 y Acta N°97 de fecha 24 de abril de 2022 para optar el Título Profesional de Ingeniero Químico en la Modalidad de Titulación de Tesis con Ciclo de Tesis de conformidad establecido por el Reglamento de Grados y Títulos aprobado con Resolución N° 099-2021- CU de fecha 30 de junio de 2021.

DEDICATORIA

A mis queridos padres Simeón y Silvia, que me apoyaron en momentos difíciles y tuvieron la capacidad de guiarme para la obtención de mis metas mediante sus consejos y alientos de perseverancia.

A mi esposa Raquel e hijos que me motivaron a dar el último gran paso de una meta. Gracias por su tiempo y amor en la culminación de esta etapa de mi vida.

Jack Dionny Cáceres Huamaní

A mis padres Jesús Luis e Irma Clorinda, por ser mi motivación y fortaleza para seguir adelante.

A mis mentores Fredy Castillejo y Rosa Arroyo (q.e.p.d.) por motivarme a crecer profesionalmente cada día. A todos mis familiares y amistades que me brindaron su apoyo en todo momento para alcanzar esta meta.

Javier Gualla Cachi Roca

AGRADECIMIENTO

A Dios por ser nuestra guía en cada paso de nuestras vidas. A nuestra Universidad Nacional del Callao y profesores que nos compartieron su conocimiento para nuestra formación. A Nuestro asesor Dr. Luis Carrasco por todo el apoyo y soporte brindado durante la investigación. A la empresa SQA PERÚ por su apoyo con las herramientas y ambientes para realizar nuestros análisis experimentales. Al Ing. Castillejo, Ing. Martínez, Ing. Curilla, Ing. Ramos, Lic. Roncal, Ing. Estrada, Lic. Marín, Ing. Bonifacio, Ing. Arenas, Lic. Holguín, y todos nuestros amigos de Renasa y externos, que nos ayudaron con asesoría y soporte para realizar esta investigación.

ÍNDICE

TABLAS DE CONTENIDO	3
RESUMEN	5
ABSTRACT	6
INTRODUCCIÓN	7
I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	8
1.1.Descripción de la realidad problemática	8
1.2.Formulación del problema	8
1.2.1. Problema general	8
1.2.2. Problemas específicos.....	8
1.3.Objetivos.....	9
1.3.1. Objetivo general	9
1.3.2. Objetivos específicos.....	9
1.4.Limitantes de la investigación	9
II. MARCO TEÓRICO	10
2.1.Antecedentes.....	10
2.1.1. Antecedentes internacionales.....	10
2.1.2. Antecedentes nacionales.....	11
2.2.Bases teóricas	13
2.2.1. Potencial de hidrógeno	13
2.2.2. Solubilidad	13
2.2.3. Reacción de precipitación.....	16
2.2.4. Precipitación de sulfatos.....	18
2.3.Conceptual.....	18
2.4.Definición de términos básicos	24
III.HIPÓTESIS Y VARIABLES	26
3.1.Hipótesis	26
3.1.1. Hipótesis general.....	26
3.1.2. Hipótesis específicas	26
3.2.Definición conceptual de las variables.....	26
3.2.1. Operacionalización de variables	26
IV. DISEÑO METODOLÓGICO	28

4.1. Tipo y diseño de investigación.....	28
4.2. Método de investigación	30
4.3. Población y muestra	33
4.4. Lugar del estudio y periodo desarrollado	33
4.5. Técnicas e instrumentos para la recolección de la información.....	33
4.6. Análisis y procedimiento de datos	41
V. RESULTADOS.....	53
5.1. Resultados descriptivos	53
5.2. Resultados inferenciales.....	55
5.3. Otro tipo de resultados estadísticos, de acuerdo a la naturaleza del problema y la hipótesis	62
VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	63
6.1. Contrastación y demostración de la hipótesis con los resultados.....	63
6.2. Contrastación de los resultados con otros estudios similares.....	64
6.3. Responsabilidad ética de acuerdo a los reglamentos vigentes	64
CONCLUSIONES	65
RECOMENDACIONES	66
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67
ANEXOS	70
Matriz de consistencia.....	71
Base de datos	72

TABLAS DE CONTENIDO

Índice de tablas

Tabla 1 Reglas de solubilidad para compuestos iónicos en agua a 25°C.....	14
Tabla 2 Valores máximos admisibles para descargar al alcantarillado	23
Tabla 3 Operacionalización de variables	27
Tabla 4 Diseño factorial completo de orden aleatorio	29
Tabla 5 Diseño experimental detallado	30
Tabla 6 Materiales, equipos e instrumentos.....	35
Tabla 7 Detalle de equipos e instrumentos para la experimentación	36
Tabla 8 Caracterización del agua de purga de calderos.....	53
Tabla 9 Resultados experimentales	54
Tabla 10 Resultados promedio por cada combinación	55
Tabla 11 Prueba de normalidad.....	56
Tabla 12 Coeficientes codificados del diseño de superficie	56
Tabla 13 Coeficientes codificados del modelo de superficie reducido	57
Tabla 14 Resumen del modelo de superficie	58
Tabla 15 Análisis de varianza del diseño de superficie reducido	59

Índice de figuras

Figura 1 Solución diluida, saturada y sobresaturada de acetato de sodio	16
Figura 2 Una reacción de precipitación	17
Figura 3 Aparición de algunos precipitados	17
Figura 4 Ejemplo de incrustaciones en calderos de vapor	20
Figura 5 Flujograma del tratamiento del agua de purga de calderos	32
Figura 6 Método de la investigación.....	34
Figura 7 Muestra de agua de purga de caldero	37
Figura 8 Lechada de cal 15%.....	37
Figura 9 Adición de lechada de cal en precipitación de carbonatos.....	38
Figura 10 Carbonato de calcio precipitado.....	38
Figura 11 Solución PAC 20%.....	39
Figura 12 Adición de PAC y cal en precipitación de etringita	39
Figura 13 Control de pH en precipitación de etringita	40
Figura 14 Muestras de agua tratada	40
Figura 15 Medición de sulfato del agua tratada	41
Figura 16 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados	57
Figura 17 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados modelo reducido ...	58
Figura 18 Gráfica del modelo de superficie de respuesta	59
Figura 19 Gráfica de superficie de contorno	61
Figura 20 Efectos principales sobre la concentración de sulfatos final	62

RESUMEN

El presente trabajo de investigación tiene como finalidad evaluar un método que permita la reducción de la concentración de sulfatos de un agua de purga de calderos de la empresa Reactivos Nacionales S.A. (Renasa) para el vertimiento seguro a la red de alcantarillado. El método seleccionado es la precipitación de sulfato en forma de etringita, para lo cual se utilizó policloruro de aluminio (PAC) y lechada de cal al 15%. Se caracterizó el agua inicial dando como resultado una concentración de 2 564 ppm de sulfatos, 312 ppm de carbonatos y una concentración de bicarbonatos menor a 4 ppm. Se realizaron diversas corridas experimentales donde se variaron la razón másica PAC:Sulfatos y la concentración de cal. Se obtuvo la mejor remoción (67.5%) con una relación másica de 7 y una concentración de 51 000 ppm de cal. Por lo tanto, con el tratamiento propuesto se logró cumplir con la normativa peruana.

Palabras claves: Sulfatos, calderos, remoción, etringita

ABSTRACT

The purpose of this research work is to evaluate a method that allows the reduction of the concentration of sulfates in a purge water from boilers of the company Reactivos Nacionales S.A. (Renasa) for safe discharge into the sewage network. The method selected is the precipitation of sulfate in the form of ettringite, for which polyaluminum chloride (PAC) and 15% lime milk were used. The initial water was characterized, resulting in a concentration of 2 564 ppm of sulfates, 312 ppm of carbonates, and a concentration of bicarbonates less than 4 ppm. Various experimental runs were carried out where the PAC:Sulfates mass ratio and the lime concentration were varied. The best removal (67.5%) was obtained with a mass ratio of 7 and a concentration of 51 000 ppm of lime. Therefore, with the proposed treatment, it was possible to comply with Peruvian regulations.

Keywords: Sulfates, cauldrons, removal, ettringite.

INTRODUCCIÓN

Reactivos Nacionales S.A. (Renasa) es una empresa dedicada a la fabricación y comercialización de reactivos químicos para la industria minera, cuenta con diversos procesos que requieren gran cantidad de energía, dentro de ellos se encuentra el proceso de secado para lo cual se utiliza vapor de agua generado en una batería de calderos. Los calderos se abastecen de agua subterránea con alta concentración de sulfatos, por tanto, el efluente de purga de los calderos contiene una concentración mucho mayor de las mismas sales.

El principal contaminante del efluente de purga de calderos es la alta concentración de sulfatos; la misma que está regulada en la normativa peruana con un valor máximo admisible (VMA) de 1 000 ppm antes de ser vertida en el alcantarillado (Decreto Supremo N° 010-2019-VIVIENDA, 2019). Este contaminante puede generar problemas en la infraestructura de los sistemas de saneamiento (Sawyer, et al., 2001).

En el presente trabajo se utilizó el método de precipitación de etringita para remover los iones sulfatos contenidos en agua de purga de calderos de la empresa Renasa.

I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1. Descripción de la realidad problemática

En la zona industrial del Callao, son muchas las empresas que extraen agua de pozos subterráneos para el abastecimiento de sus operaciones industriales. Esta agua tiene una elevada concentración de iones, principalmente calcio, magnesio y sulfatos; los cuales son perjudiciales para los procesos industriales puesto que pueden formar precipitados que obstruyan los canales de flujo. Incluso cuando el agua pasa por un pre-tratamiento para reducir la dureza (iones calcio y magnesio), no se logra reducir la concentración de sulfatos. En la operación de la planta industrial de Renasa, se utilizan secadores alimentados con vapor de agua proveniente de una batería de calderos, estos deben purgarse periódicamente para mantener los niveles de sólidos totales disueltos (TDS) recomendados para su operación, con la finalidad de evitar el incrustamiento, pérdida de eficiencia y posterior deterioro acelerado. Para la operación de calderos, se alimenta agua que contiene una concentración inicial de sulfatos de 800 ppm aproximadamente, estos iones se concentran durante la operación hasta alcanzar 3 000 ppm de sulfatos en la purga aproximadamente. Sin embargo, la legislación vigente no permite que un agua con esta concentración de sulfatos sea vertida como efluente final, por lo cual debe ser tratada para reducir la concentración de sulfatos antes de su vertimiento como efluente final.

1.2. Formulación del problema

1.2.1. Problema general

¿Cómo se debe remover sulfatos en el agua de purga de calderos para su vertimiento seguro al alcantarillado?

1.2.2. Problemas específicos

- a) ¿Cuáles son las características fisicoquímicas del agua de purga de calderos?
- b) ¿Cuáles son las condiciones de precipitación que permiten la remoción de sulfatos del agua de purga de calderos para su vertimiento seguro al alcantarillado?

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Remover sulfatos del agua de purga de calderos para su vertimiento seguro al alcantarillado.

1.3.2. Objetivos específicos

- a) Identificar las características fisicoquímicas del agua de purga de calderos.
- b) Establecer las condiciones de precipitación que permiten la remoción de sulfatos del agua de purga de calderos para su vertimiento seguro al alcantarillado

1.4. Limitantes de la investigación

Teórico. - Durante el proceso de investigación se usaron teorías y enfoques sobre el proceso de precipitación de etringita obtenidos de artículos científicos, revistas especializadas y tesis relacionadas que ayudan a explicar las bases teóricas. Asimismo, nos basamos en la normativa peruana que establece los VMA para la concentración de sulfatos en aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado.

Temporal. - La investigación está basada en los VMA de la normativa peruana vigentes al año 2022. La empresa del caso, opera todos los días del año y la purga se realiza diariamente.

Espacial. - La investigación fue realizada para el caso de la empresa Renasa, pero la técnica empleada puede emplearse, con algunas modificaciones en otras empresas con problema similar.

II. MARCO TEÓRICO

2.1. Antecedentes

2.1.1. Antecedentes internacionales

Moreno (2014), en su investigación “*Estudio del proceso de precipitación de etringita para la eliminación de sulfatos en los efluentes generados en Industrias Químicas del Ebro*” estudió el proceso de precipitación de etringita para la reducción de la concentración de sulfatos que se generan en los efluentes de la empresa Industrias Químicas del Ebro. Analizó los efluentes que provienen de dos procesos diferentes: las aguas de rechazo de los procesos de descalcificación y ósmosis inversa cuya concentración de sulfatos se encuentra entre 1 100 a 2 400 ppm; y, por otro lado, las aguas resultantes de los procesos de filtración generadas en la fabricación de los productos hidróxido de aluminio, silicato de aluminio y sílice, cuya concentración de sulfatos se encuentra entre 25 000 y 70 000 ppm. Propuso la precipitación de etringita en dos etapas: la primera etapa fue la eliminación de iones carbonatos y bicarbonatos presentes en el agua a tratar, añadiendo iones calcio para la precipitación de carbonato de calcio, esta reacción se logra a pH 9.6; la segunda etapa necesitó aluminato de sodio en diferentes cantidades estequiométricas a un pH 12.5. Llegó a la conclusión de que la presencia de iones bicarbonatos y carbonatos en el agua a tratar influyen en la cantidad de sulfato que se logra remover con precipitación de etringita, por lo cual debe eliminarse en una primera etapa antes de utilizar el aluminato de sodio.

Cadorin et al. (2007) en su artículo “*Avances en el tratamiento de aguas ácidas de minas*”, dieron a conocer los problemas de las aguas de Drenaje Acido de Minas (DAM) por sus bajos valores de pH y elevadas concentraciones de iones inorgánicos tóxicos. Asimismo, informaron sobre la reducción de iones metálicos y sulfatos mediante la neutralización, precipitación, y separación de sólido – líquido. Con el objetivo de reducir los sulfatos (>1 000 ppm), Fe y Mn; acondicionaron, las aguas, a un pH 12, seguido de un ataque con cal y sales de aluminio en tasas másicas de 2:1, en estas condiciones se formaron los precipitados de etringita y de hidróxido de Fe y Mn.

Sanz (2014), en su estudio "*Eliminación de sulfatos en aguas de mina mediante proceso de precipitación en serie y nanofiltración*" analizó el proceso para la eliminación de sulfatos, desarrollado por la empresa Veolia Water Technologies, observando que el contenido de sulfatos del efluente alcanzó concentraciones por debajo de 50 ppm. Lo realizó en tres etapas: La primera etapa lo realizó con la adición de iones calcio para precipitar sulfato de calcio, con ello logró reducir la concentración de sulfatos hasta valores inferiores entre 1 500 ppm a 1 800 ppm donde según el autor alcanza la sobresaturación de sulfato cálcico. La segunda etapa consistió en la precipitación de una sal combinada de calcio, aluminio y sulfato; conocido como etringita (obtuvo un sobrenadante con una concentración en sulfato inferior a 50 ppm). En la tercera etapa logró recuperar más del 95% de la sal de aluminio para su reutilización en el proceso.

Santander et al. (2021) en su artículo "*Eliminación de iones de sulfato por precipitación y flotación*" analizaron los resultados de la remoción de iones sulfato desde soluciones sintéticas preparadas en un medio ácido, aplicando las técnicas de co-precipitación con policloruro de aluminio (PAC) y separación sólido/líquido mediante flotación por aire disuelto (FAD). Estudiaron el efecto del pH, la razón PAC:Sulfatos, el efecto del flujo de agua saturada con aire y las dosis de floculante y colector. Los resultados que obtuvieron confirman que es posible reducir la concentración de iones sulfato de 1 800 a 350 ppm (80% de remoción) desde soluciones sintéticas aplicando la técnica de co-precipitación con flotación para la razón másica PAC:Sulfatos de 8:1 aun pH de 4.5.

2.1.2. Antecedentes nacionales

Candiotti y Ventura (2018), en su investigación "*Remoción de sulfatos del efluente del lavador de gases de una planta de sulfonación mediante precipitación de etringita*" estudiaron la remoción de sulfatos del efluente del lavador de gases de una planta de sulfonación. Emplearon distintas razones másicas de policloruro de aluminio (PAC) y sulfatos, y diferentes concentraciones de cal al 15% para determinar las condiciones óptimas que permite el mayor porcentaje de remoción de sulfatos; obteniendo los mejores

resultados para la razón másica PAC:Sulfatos de 8:1 y una concentración de cal de 40 977 ppm, con lo cual la concentración inicial de sulfatos que fue de 25 535 ppm se redujo hasta 10 579.5 ppm, lo que representó el 58.6% de remoción de sulfatos, no consiguiendo la reducción hasta los VMA.

Morales (2016), en su estudio "*Remoción de sulfatos del efluente del sistema de refrigeración de una central termoeléctrica de ciclo combinado mediante la precipitación química de la etringita*" evaluó el tratamiento de la precipitación química de la etringita como una alternativa de remoción de sulfatos con la finalidad de alcanzar un efluente final cuya concentración de sulfato sea menor a los VMA. Esto se llevó a cabo mediante la reacción de los iones sulfatos con los iones aluminio y calcio en un medio básico. Realizó pruebas experimentales utilizando como insumos policloruro de aluminio y cal, aplicados en un efluente proveniente de un ciclo combinado. Las condiciones de operación que propuso fueron una tasa másica PAC:Sulfatos de 7:1 y concentración de cal al 15% de 4 320 ppm. Su efluente inicial tuvo una concentración inicial de 1 969 ppm y concentración final 68.3 ppm.

Rojas et al. (2017) en su investigación "Remoción de iones sulfatos de agua de rechazo de una planta de ósmosis inversa mediante precipitación química y microfiltración" propusieron un método de remoción de sulfatos por precipitación de etringita, lo cual consistió en la reacción de los iones sulfatos con hidróxido de calcio e hidróxido de aluminio. Antes de la precipitación de etringita, realizaron una etapa previa de remoción de bicarbonatos y carbonatos que son interferentes para la formación de etringita, acondicionando el agua a tratar con hidróxido de sodio hasta alcanzar un pH 13. Luego de remover los interferentes, removieron los sulfatos variando las cantidades de dosificación de hidróxido de calcio, dosificación de hidróxido de aluminio, velocidad de agitación y tiempo de agitación, determinando que el mayor porcentaje de remoción fue de 35.4%. Las condiciones adecuadas experimentadas para la remoción de iones sulfatos del agua son 15 g/L de hidróxido de calcio, 6 g/L de hidróxido de aluminio, 800 RPM de velocidad de agitación y 90 minutos de tiempo de agitación.

Herrera (2021), en su investigación “Adecuación de los métodos foto-fenton y químico para la reducción de DQO y sulfatos de aguas residuales de colorantes naturales” determinó condiciones óptimas para la reducción de Demanda Química de Oxígeno (DQO) y la reducción de iones sulfatos. Para este caso se encontró que las condiciones de trabajo son pH óptimos 12, tiempo de residencia 45 minutos y la dosificación de agente precipitante 45.5 g/L CaO y 24.8 g/L Al(OH)₃. Esta metodología permitió reducir la cantidad de sulfatos de 18 000 ppm a 800 ppm cumpliendo con los VMA y se puede descargar a la red de alcantarillado sin ningún problema.

2.2. Bases teóricas

2.2.1. Potencial de hidrógeno

Según Chang (2010):

El pH o potencial de hidrógeno es una medida de la acidez de una disolución y está definida como el logaritmo negativo de la concentración del ion hidrógeno (en mol/L). Es una cantidad adimensional puesto que se toma solo el valor numérico de la concentración de hidrógeno. (p. 663)

Matemáticamente puede expresarse el pH como:

$$pH = -\log[H_3O^+] \text{ o } pH = -\log[H^+]$$

Las disoluciones ácidas y básicas a 25 °C se identifican por sus valores de pH. Las disoluciones son ácidas para pH < 7.00; son básicas para pH > 7.00; y son neutras para pH = 7.00

Chang (2010) indica que el pH, realmente es un valor aproximado de la concentración de iones hidrógeno puesto que existen diversas interacciones moleculares que pueden afectar la concentración real de las especies en disolución.

2.2.2. Solubilidad

Brown et al. (2014), indica que “la solubilidad de una sustancia a una temperatura determinada es la cantidad máxima de esa sustancia que puede disolverse en una cierta cantidad de disolvente a la temperatura indicada” (p. 120).

Según Chang (2010):

Los químicos describen a las sustancias como solubles, ligeramente solubles o insolubles en términos cualitativos. Se dice que una sustancia es soluble si se disuelve visiblemente una cantidad suficiente cuando se agrega al agua. Si no es así, la sustancia se describe como ligeramente soluble o insoluble. Aunque todos los compuestos iónicos son electrolitos fuertes, no todos tienen la misma solubilidad. (p. 522)

En la tabla 1 se clasifican algunos compuestos iónicos como solubles o insolubles. Sin embargo, conviene recordar que aun los compuestos insolubles se disuelven en un cierto grado.

Tabla 1

Reglas de solubilidad para compuestos iónicos en agua a 25°C

Compuestos solubles	Excepciones
Compuestos que contengan iones de metales alcalinos (Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺) y el ion amonio (NH ₄ ⁺) Nitratos (NO ₃ ⁻), bicarbonatos (HCO ₃ ⁻) y cloratos (ClO ₃ ⁻) Halogenuros (Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻) Sulfatos (SO ₄ ⁻²)	Halogenuros de Ag ⁺ , Hg ₂ ⁺² y Pb ⁺² Sulfatos de Ag ⁺ , Ca ⁺² , Sr ⁺² , Ba ⁺² , Hg ⁺² y Pb ⁺²
Compuestos insolubles	Excepciones
Carbonatos (CO ₃ ⁻²), fosfatos (PO ₄ ⁻³), cromatos (CrO ₄ ⁻²) y sulfuros (S ⁻²) Hidróxidos (OH ⁻)	Compuestos que contengan iones de metales alcalinos y el ion amonio Compuestos que contengan iones de metales alcalinos y el ion Ba ⁺²

Fuente: Chang (2010)

Según Brown et al. (2014), una disolución que se encuentra en equilibrio con el soluto no disuelto está saturada. Si se agrega más soluto a una disolución saturada, este no se disolverá. La cantidad de soluto necesaria para formar una

disolución saturada en una cantidad dada de disolvente se conoce como la solubilidad de dicho soluto. Es decir, la solubilidad es la cantidad máxima de soluto que se disolverá en una cantidad dada de disolvente a una temperatura específica, considerando que hay soluto en exceso presente. Por ejemplo, la solubilidad del NaCl en agua a 0 °C es de 35.7 g por 100 mL de agua. Esta es la cantidad máxima de NaCl que se puede disolver en agua para dar una disolución estable, en equilibrio a esa temperatura.

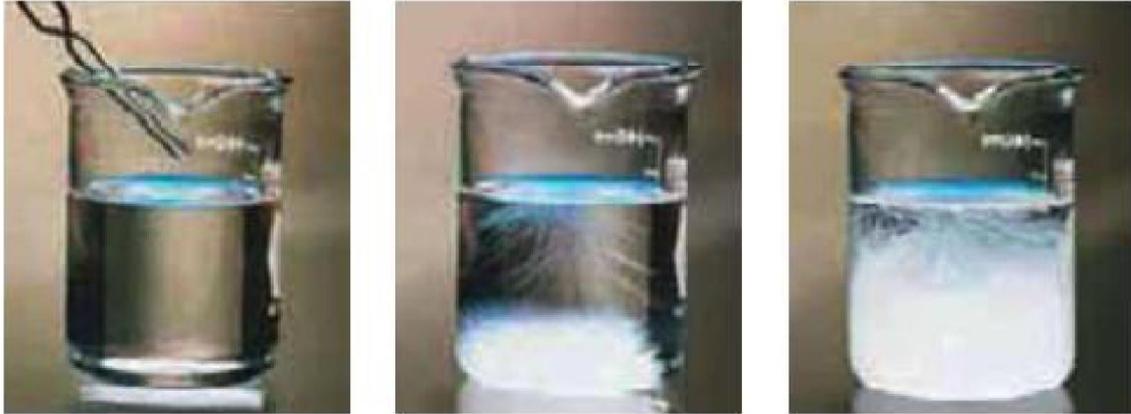
Si disolvemos menos soluto que el necesario para formar una disolución saturada, la disolución será insaturada. Así, una disolución que contiene 10.0 g de NaCl por 100 mL de agua a 0 °C está insaturada porque tiene la capacidad de disolver más soluto.

En condiciones adecuadas, es posible formar disoluciones que contengan una mayor cantidad de soluto que el necesario para formar una disolución saturada. Tales disoluciones están sobresaturadas. Por ejemplo, cuando una disolución saturada de acetato de sodio se prepara a una temperatura elevada y después se enfría lentamente, todo el soluto puede permanecer disuelto aun cuando la solubilidad disminuye conforme desciende la temperatura. Debido a que el soluto en una disolución sobresaturada está presente en una concentración más elevada que la concentración de equilibrio, las disoluciones sobresaturadas son inestables. Sin embargo, para que haya cristalización, las partículas del soluto deben acomodarse de manera adecuada para formar cristales. La adición de un pequeño cristal del soluto (un cristal semilla) aporta una plantilla para la cristalización del soluto en exceso, lo que conduce a una disolución saturada en contacto con el sólido en exceso. (p. 519)

En la figura 1 se muestra una solución diluida, una solución saturada y otra sobresaturada de acetato de sodio. Cuando la solución está sobresaturada, puede notarse la presencia del soluto que está en exceso, cabe precisar que esto se puede visualizar a pesar de que se ha realizado una mezcla con agitación suficiente para la homogenización. Se debe tener claro que el soluto en exceso no es un precipitado, ya que el soluto permanece con su estado y composición inicial, mientras que en la formación de un precipitado el soluto cambia su composición química para formar otro compuesto diferente.

Figura 1

Solución diluida, saturada y sobresaturada de acetato de sodio



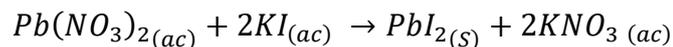
Fuente: Brown et al. (2014)

2.2.3. Reacción de precipitación

Brown et al. (2014), define que “un precipitado es un sólido insoluble formado por una reacción en disolución” (p. 119).

En la figura 2, el precipitado es yoduro de plomo (PbI_2), un compuesto que tiene muy poca solubilidad en agua.

La reacción química es la siguiente:



Según Barreto (2011), “El fenómeno de precipitación, así como el de disolución de precipitados ocupan un lugar muy importante en el análisis químico. Sus principales aplicaciones son la disolución de precipitados y la separación por precipitación” (p. 87).

Por otra parte, Callealta (s.f.), afirma que “antes de llegar al proceso de identificación, la separación de especies interferentes suele ser necesaria y, entre las técnicas de separación, es de uso común la precipitación”.

Figura 2

Una reacción de precipitación



Fuente: Brown et al. (2014)

Figura 3

Aparición de algunos precipitados



Fuente: Chang (2010)

En la figura 3 se puede ver la formación de precipitados en soluciones acuosas. De izquierda a derecha se muestran los precipitados: CdS , PbS , Ni(OH)_2 y Al(OH)_3 . Puede notarse un color diferente para cada uno de los precipitados formados, esta es una forma rápida de identificar precipitados que difieran en su color característico. El CdS es de color amarillo, el PbS es de color negro, el Ni(OH)_2 es de color verde y el Al(OH)_3 es de color blanco. Los precipitados también pueden diferenciarse por su forma y composición química, aunque para

ello muchas veces es necesario el uso de equipos ya que no son perceptibles a simple vista.

2.2.4. Precipitación de sulfatos

Según Cadornin et al. (2007), la remoción de iones sulfatos para una concentración menor a su solubilidad en el agua, es uno de los mayores retos para las industrias en la actualidad. Las tecnologías existentes actualmente en el mercado permiten establecer las siguientes conclusiones: i) No hay proceso de bajo costo para la eliminación de iones sulfato presentes en efluentes que contienen concentraciones inferiores a 2 000 – 2 600 mg/L. Esto se debe a la gran solubilidad del CaSO_4 ; ii) La precipitación de los iones sulfato es posible con los siguientes reactivos: Ca(OH)_2 , para las concentraciones superiores de la solubilidad del CaSO_4 ; con sales de bario (principalmente BaCl_2); con sales de plomo (principalmente PbNO_3) y con sales de aluminio (policloruro, cloruro y nitrato) más sales de calcio en tasas estequiométricas fijas y en $\text{pH} > 10.5$; iii) La separación de los precipitados es posible vía sedimentación o por flotación. En el caso de las sales de Ba y Pb, podría ser posible realizar de forma conjunta con Mo-Fe(OH)_3 . (p. 850).

2.3. Conceptual

2.3.1. Caldero

Un caldero puede definirse, según Spirax Sarco (como se citó en Loya y Montoya, 2007), como “un recipiente en el que se transfiere la energía calorífica de un combustible a un líquido. En el caso de vapor saturado, el caldero proporciona también energía calorífica para producir un cambio de la fase líquido a vapor” (p. 8)

En tal sentido, en la presente investigación el concepto de caldero implica que el líquido que recibe energía calorífica es agua, el cual tiene una concentración de sales característica de acuerdo a su procedencia.

Jaramillo (2010) indica que el vapor “luego de ser generado, y debido a su presión, puede ser transportado al equipo o proceso consumidor de vapor sin necesidad de utilizar algún medio mecánico, como una bomba” (pp. 18-19).

El ciclo del agua en el caldero se puede resumir de la siguiente manera: El caldero recibe agua de alimentación donde esta se convierte en vapor; el agua que permanece en el caldero y que no se ha convertido en vapor, se carga de todas las sustancias que no han sido arrastradas en el vapor (Fundación de la Energía de la Comunidad de Madrid, 2012).

2.3.2. El agua en los calderos

Las principales sustancias contenidas en las aguas son sales de calcio y magnesio, carbonatos, bicarbonatos y sulfatos. La cantidad de calcio y magnesio se mide a través de la dureza y cuando estas son removidas del agua se dice que el agua ha sido ablandada. El agua de alimentación en los calderos regularmente es agua blanda. La cantidad de sulfatos contribuye a aumentar la salinidad del agua, si el agua no ha sido ablandada correctamente puede precipitar sulfato de calcio en el interior de los calderos originando una costra muy dura que se adhiere a las superficies calefactoras, la cual se clasifica como una incrustación (Fundación de la Energía de la Comunidad de Madrid, 2012).

2.3.3. Purga de calderos

El agua puede contener sólidos disueltos y sólidos en suspensión que provienen de la misma fuente de agua o de aditivos químicos que se utilizan como pre-tratamiento del agua antes de ingresar a los calderos.

Debido a que las sales del agua que se ha vaporizado se quedan en el caldero con el agua remanente, esta agua queda cargada o concentrada, los sólidos totales disueltos (TDS) y sólidos totales suspendidos (TSS) se elevan y perjudican la operación del caldero, pudiendo generar corrosión e incrustación. Es por ello que se realiza una desconcentración de sales sistemática, la cual se denomina purga de caldero.

Las purgas consisten en extraer del caldero un porcentaje de agua y reemplazarla por agua fresca en cantidad necesaria para completar el caudal requerido (Fundación de la Energía de la Comunidad de Madrid, 2012).

Se puede distinguir entre dos tipos de purgas de calderos: Purgas de superficies y purgas de fondo. Las purgas de superficies controlan la cantidad de TDS para

evitar la formación de espumas y contaminación del vapor. Regularmente se realiza de forma automática manteniendo el TDS en un nivel recomendado por el fabricante del caldero. La purga de fondo o también llamada purga de lodos, se realiza por la parte inferior del caldero con la finalidad de controlar los lodos o precipitados formados que se depositan en el fondo.

En la figura 4 se muestra un ejemplo de incrustaciones en calderos de vapor.

Figura 4

Ejemplo de incrustaciones en calderos de vapor



Fuente: Fundación de la Energía de la Comunidad de Madrid (2012)

2.3.4. Remoción de sulfatos en procesos industriales

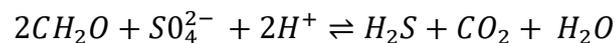
Según Aguilera et. al. (2010) “los sulfatos pueden tener su origen en que las aguas atraviesen terrenos ricos en yesos, o a la contaminación con aguas residuales industriales” (p. 7).

Existen diversos estudios acerca del tratamiento de sulfatos en aguas industriales; se utilizan métodos físicos, químicos, biológicos o la combinación de ellas. Sin embargo, el método apropiado dependerá de las características propias de cada efluente, capacidad del método de remover la suficiente cantidad de sulfatos para que el efluente cumpla con la normativa vigente, así como la revisión de costos de instalación y operativos.

Según Howell (2004) “los procesos de tipo membrana e intercambio iónico

tienden a tener altos costos de capital y operativos asociados con ellos. Muchos de estos procesos también son susceptibles al ensuciamiento de la membrana o columna y prácticamente todos requieren algún tipo de pretratamiento” (p. 7). Gil y Gonzáles (2004) nos detallan el tratamiento biológico con bacterias sulfato reductoras (SRB):

Las SRB son un grupo de bacterias anaeróbicas (como *Desulfovibrio* o *Desulfotomaculum*) que pueden reducir sulfato a sulfuro según un proceso que sigue la ecuación:



Donde CH₂O representa un compuesto orgánico.

Estas bacterias anaerobias utilizan en su respiración carbono orgánico y sulfato, generando sulfuro de hidrógeno y bicarbonato.

Según *Bowell* (2004) “existen varias opciones para la eliminación de sulfato. La precipitación química es generalmente el menos costoso, pero produce grandes volúmenes de subproductos de desecho” (p. 16).

Dentro del proceso de precipitación, resalta el proceso denominado SAVMIN, e cual consiste en eliminar hidróxidos mediante la adición de cal al agua contaminada, esto a pH 12. Luego se forma el precipitado de yeso y, por último, se logra la precipitación de etringita mediante la adición de hidróxido de aluminio. (*Bowell*, 2004, p.11)

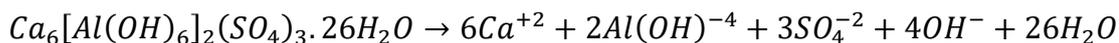
2.3.5. Etringita

Según *Moreno* (2014) “la etringita $Ca_6[Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$ es un sulfoaluminato de calcio mineral que se forma en la naturaleza en medios alcalinos” (p. 3).

Según *Morales* (2016) “la etringita es una sal básica muy insoluble, voluminosa, de alto peso molecular, que precipita generando un sólido no tan coloidal, muy fácil de decantar y separar” (p. 81).

Brandt (2008) indica que la etringita “es una sal doble de trisulfato de calcio aluminato tricálcico con 31 – 32 moléculas de agua. Este compuesto es muy poco soluble en agua” (p. 49).

La reacción de disolución de etringita es la siguiente:



“El producto de solubilidad, el Kps se determina con la siguiente ecuación:

$$Kps = [Ca^{+2}]^6 [Al(OH)^{-4}]^2 [SO_4^{-2}]^3 [OH^-]^4 [H_2O]^{26}$$

La constante del producto de solubilidad es $Kps = 10^{-43.13}$ a 25°C (Morales, 2016, p. 81).

Según López (2015) “La etringita es estable a un pH de 11.5, pero se hace inestable por debajo de 10 y altamente inestable en el rango de pH=6” (p. 91).

2.3.6. Obtención de etringita

Cadorin et al. (2007) indicaron que el mecanismo que se postula para la interacción PAC-SO₄²⁻, es de una rápida precipitación en la reacción de los iones sulfato con PAC, donde especies de hidróxido de aluminio coloidal (Alc) pueden ser coaguladas rápidamente por los iones sulfato, mientras las especies de aluminio soluble (Ala) originan complejos solubles. La cinética de reacción entre PAC-SO₄²⁻ también depende de la concentración de las especies oligoméricas y poliméricas (Alb), que cristalizan lentamente con los iones sulfato. Luego, la reacción PAC-SO₄²⁻ es distinta, dependiendo de las especies en la solución de PAC. Así, la tasa molar de Al/SO₄²⁻ es importante para la reacción del ion sulfato con PAC; concentraciones muy bajas o altas de iones sulfato no son favorables a la reacción.

Otra interacción que puede ocurrir entre sales de Al y iones sulfato es la formación de la etringita. El mineral etringita es compuesto por aluminatos de calcio sulfatados, en pH alcalino, más específicamente 3CaO.3CaSO₄.Al₂O₃.31H₂O. (p. 850)

La reacción de formación de etringita es dada por la ecuación:



Morales (2016) explica que: “la precipitación química de la etringita es una importante alternativa para aquellos sectores industriales cuyos efluentes presenten un alto contenido de sulfatos, principalmente las provenientes del sector minero-metalúrgico y los que utilicen el ácido sulfúrico en sus operaciones (energético, químico, etc.)” (p. 17).

Según Moreno (2014):

La síntesis de etringita consiste en aportar calcio, aluminio y sulfatos en la relación estequiometría indicada en la reacción $6Ca^{+2} + 2Al^{+3} + 3SO_4^{-2} \rightarrow Ca_6[Al(OH)_6]2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$, manteniendo el pH en valores próximos a 12.5. La precipitación de etringita es favorable en un rango de pH comprendido entre 12 y 13. De las distintas fuentes de calcio, sulfato y aluminio existentes, las más habituales son el hidróxido de calcio y el sulfato de aluminio. La mezcla se mantiene con agitación y a temperatura ambiente durante dos horas. La reacción es rápida y al cabo de ese tiempo la conversión de todos los reactivos iniciales a etringita es completa. (p. 5)

Se debe considerar que en algunos casos será necesario remover iones que interfieran en la formación de etringita, y acondicionar el pH que sea favorable.

2.3.7. Normatividad

Valor máximo admisible (VMA)

El Ministerio de Vivienda, Construcción y Saneamiento (VIVIENDA, 2019) define el VMA como aquel valor de la concentración de elementos, sustancias o parámetros físicos y/o químicos, contenidos en las descargas de las aguas residuales no domésticas a descargar en los sistemas de alcantarillado sanitario y que puede influenciar negativamente en los procesos de tratamiento de las aguas residuales, al exceder dichos valores. Estas concentraciones de VMA en el Perú se presentan en la tabla 2.

Según la Organización Mundial de la Salud, OMS (como se citó en Gil y Gonzáles, 2004): “El sulfato es uno de los aniones menos tóxicos, con una dosis letal para el hombre de 45 g. Si se consume agua que contiene sulfato en concentraciones superiores a 600 mg/L suelen padecerse efectos laxantes” (p. 7).

Martínez (2010) afirma que “la OMS no ha establecido un valor para el contenido de sulfatos en el agua potable, sin embargo, debido a sus propiedades laxantes, recomienda que se debe avisar a las autoridades de salud cuando se encuentren concentraciones mayores de 500 mg/L” (p. 15).

Tabla 2*Valores máximos admisibles para descargar al alcantarillado*

Parámetro	Unidad	Expresión	VMA para descargar al sistema de alcantarillado
Aluminio	mg/L	Al	10
Arsénico	mg/L	As	0.5
Boro	mg/L	B	4
Cadmio	mg/L	Cd	0.2
Cianuro	mg/L	CN ⁻	1
Cobre	mg/L	Cu	3
Cromo hexavalente	mg/L	Cr ⁺⁶	0.5
Cromo total	mg/L	Cr	10
Manganeso	mg/L	Mn	4
Mercurio	mg/L	Hg	0.02
Níquel	mg/L	Ni	4
Plomo	mg/L	Pb	0.5
Sulfatos	mg/L	SO ₄ ²⁻	1000
Sulfuros	mg/L	S ²⁻	5
Zinc	mg/L	Zn	10
Nitrógeno Amoniacal	mg/L	NH ⁺⁴	80
Potencial de Hidrógeno	unidad	pH	6 – 9
Sólidos sedimentables	ml/L/h	S.S.	8.5
Temperatura	°C	T	<35

Fuente: Decreto Supremo N° 010-2019-VIVIENDA

2.4. Definición de términos básicos

Caldero: Instrumento térmico que tiene el propósito de convertir el agua en vapor, por medio de la quema de cualquier tipo de combustible. Se utiliza en numerosos procesos industriales que requieren altas temperaturas, particularmente en la industria química, petroquímica y otras muy diversas.

Concentración de una solución: Indica la cantidad de soluto presente en una cantidad de solución.

Efluente: Término empleado para nombrar a las aguas servidas con desechos sólidos, líquidos o gaseosos que son emitidos por viviendas y/o industrias.

Etringita: Es un sulfoaluminato de calcio hidratado cuya fórmula es Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂.26H₂O. Es un mineral de tono incoloro a amarillo que cristaliza en un sistema cristalino trigonal.

Potencial de Hidrogeno (pH): Es una medida para determinar el grado de alcalinidad o acidez de una solución.

Precipitación química: Es una reacción química en la que se forma un producto insoluble.

Precipitado: Es el sólido insoluble que se produce en una disolución por efecto de una reacción química.

Purga de caldero: Operación de descarga de agua de un caldero para prevenir las incrustaciones y controlar el consumo de energía.

Remoción: Eliminación de una sustancia contenida dentro de una mezcla, realizada por medios físicos, químicos o biológicos.

Soluto: Es la sustancia (sólida, líquida o gaseosa) que se disuelve en el solvente para producir una mezcla homogénea conocida como solución.

Solvente: También conocido como disolvente, es la sustancia en la que se disuelve un soluto, generando como resultado una solución química. Se encuentra en mayor proporción en la solución.

Solución: Es una mezcla homogénea de dos o más sustancias que no reaccionan entre sí, cuyos componentes se encuentran en proporciones variables.

VMA: Valor máximo admisible, es el valor que rige la calidad de las aguas que caracterizan a un efluente no doméstico, que va a ser descargado al alcantarillado sanitario.

III. HIPÓTESIS Y VARIABLES

3.1. Hipótesis

3.1.1. Hipótesis general

La remoción de sulfatos del agua de purga de calderos precipitados como etringita permite su vertimiento seguro.

3.1.2. Hipótesis específicas

- a) Las características fisicoquímicas del agua de purga de calderos superan los valores máximos admisibles vigentes de la normativa peruana.
- b) Las condiciones de precipitación dependen de la concentración de reactivos PAC y cal que se utilizará.

3.2. Definición conceptual de las variables

Variable dependiente: Vertimiento seguro

Cualquier descarga líquida hecha a un cuerpo de agua o a un alcantarillado libre y exento de riesgo (Real Academia Española, 2021; Secretaría Distrital de Ambiente, 2009). Entendida operacionalmente como la descarga de agua al alcantarillado con menos de 1 000 ppm de sulfatos.

Variable independiente: Remoción de sulfatos

Quitar o apartar (Real Academia Española, 2021) sulfatos en un agua. Entendida operacionalmente como la disminución de la concentración de sulfatos en el agua de calderos mediante precipitación de etringita.

3.2.1. Operacionalización de variables

En la tabla 3 se presenta la operacionalización de variables. Dentro de la dimensión X_2 = Condiciones de precipitación de sulfatos en forma de etringita, se definen los parámetros:

X_{21} = Razón másica PAC:Sulfatos

X_{22} = Concentración de cal a utilizar

$Y = f(X_{21}; X_{22})$

Tabla 3*Operacionalización de variables*

Variable dependiente	Dimensiones	Indicadores	Método
Vertimiento seguro	Y = Concentración de sulfatos del agua tratada.	-ppm sulfatos	-Análisis de laboratorio
Variable independiente	Dimensiones	Indicadores	Método
Remoción de sulfatos	X ₁ = Características fisicoquímicas del agua de purga de calderos	-ppm sulfatos -ppm carbonatos -ppm bicarbonatos -pH	-Análisis de laboratorio
	X ₂ = Condiciones de precipitación de sulfatos en forma de etringita.	-Razón másica PAC:Sulfatos -ppm cal	-Experimental.

IV. DISEÑO METODOLÓGICO

4.1. Tipo y diseño de investigación

La investigación es de tipo aplicada, puesto que está dirigida a determinar, a través del conocimiento científico, los medios por los cuales se puede cubrir una necesidad reconocida y específica. Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONCYTEC, 2020).

La investigación es de tipo experimental puro, puesto que se requiere de la observación, registro, análisis, y manipulación de las variables (Hernández et al., 2014), para determinar el efecto deseado mediante precipitación de etringita.

La investigación es de tipo cuantitativo puesto que los datos relacionados a las variables de la investigación son susceptibles de cuantificar (Ríos, 2017).

La investigación es explicativa ya que su interés se centra en explicar en qué condiciones se manifiesta un fenómeno o por qué se relacionan entre sí las variables (Hernández et al., 2014). Se explica el motivo por el cual es necesario la remoción de sulfatos en el efluente antes de su vertimiento final (causa – efecto).

La investigación se realizó con tres réplicas del experimento básico, el cual consistió en precipitar los iones sulfatos (en una muestra de agua de 1 L) donde se determinó la cantidad de cal al 15% y la razón másica PAC:Sulfatos que se utilizaron. Se utilizó el diseño factorial completo de tres niveles (+1; 0 y -1) y dos factores (razón másica PAC:Sulfatos y concentración de cal) con lo cual se tienen $3^2 = 09$ experiencias, considerando tres réplicas se obtuvieron 27 pruebas experimentales.

En la tabla 4 se muestran los datos del diseño.

Tabla 4

Diseño factorial completo de orden aleatorio

Orden estadístico	Razón másica PAC:Sulfatos	Cal 15% (ppm)
7	+1	-1
13	0	-1
16	+1	-1
27	+1	+1
8	+1	0
19	-1	-1
15	0	+1
9	+1	+1
24	0	+1
22	0	-1
18	+1	+1
21	-1	+1
23	0	0
12	-1	+1
3	-1	+1
14	0	0
5	0	0
20	-1	0
17	+1	0
26	+1	0
2	-1	0
4	0	-1
10	-1	-1
1	-1	-1
25	+1	-1
11	-1	0
6	0	+1

En la tabla 5 se muestran los valores para cada uno de los niveles y factores considerados.

Tabla 5

Diseño experimental detallado

Razón másica PAC:Sulfatos	Cal 15% (ppm)
7.0	31000
7.0	41000
7.0	51000
8.2	31000
8.2	41000
8.2	51000
9.4	31000
9.4	41000
9.4	51000
7.0	31000
7.0	41000
7.0	51000
8.2	31000
8.2	41000
8.2	51000
9.4	31000
9.4	41000
9.4	51000
7.0	31000
7.0	41000
7.0	51000
8.2	31000
8.2	41000
8.2	51000
9.4	31000
9.4	41000
9.4	51000

4.2. Método de investigación

El método de la presente investigación obedece a un modelo experimental. Se han considerado cuatro etapas.

- **Primera etapa de la investigación.**

En la primera etapa de la investigación se realizaron los análisis en el laboratorio con el propósito de identificar las características fisicoquímicas del agua de purga de calderos. Se analizó la cantidad de sulfatos, carbonatos y bicarbonatos.

- **Segunda etapa de la investigación**

En la segunda etapa de la investigación, una vez identificadas las concentraciones de sulfatos, carbonatos y bicarbonatos, se realizaron los ensayos experimentales para identificar la razón másica PAC:Sulfatos, y la concentración de cal al 15% a utilizar.

Precipitación de carbonato de calcio (acondicionamiento o eliminación de interferentes)

Se removieron los iones bicarbonatos y carbonatos presentes en el efluente de purga de calderos mediante la reacción de estos con los iones calcio a un pH próximo a 9,6. Este paso previo a la precipitación de etringita se realizó para evitar que los carbonatos y bicarbonatos interfirieran en su precipitación provocando un rendimiento menor en la eliminación de sulfatos finales en el agua tratada. Debido a que el pH del agua a tratar es aproximadamente 11, se le agregó HCl hasta llegar al pH requerido para la precipitación.

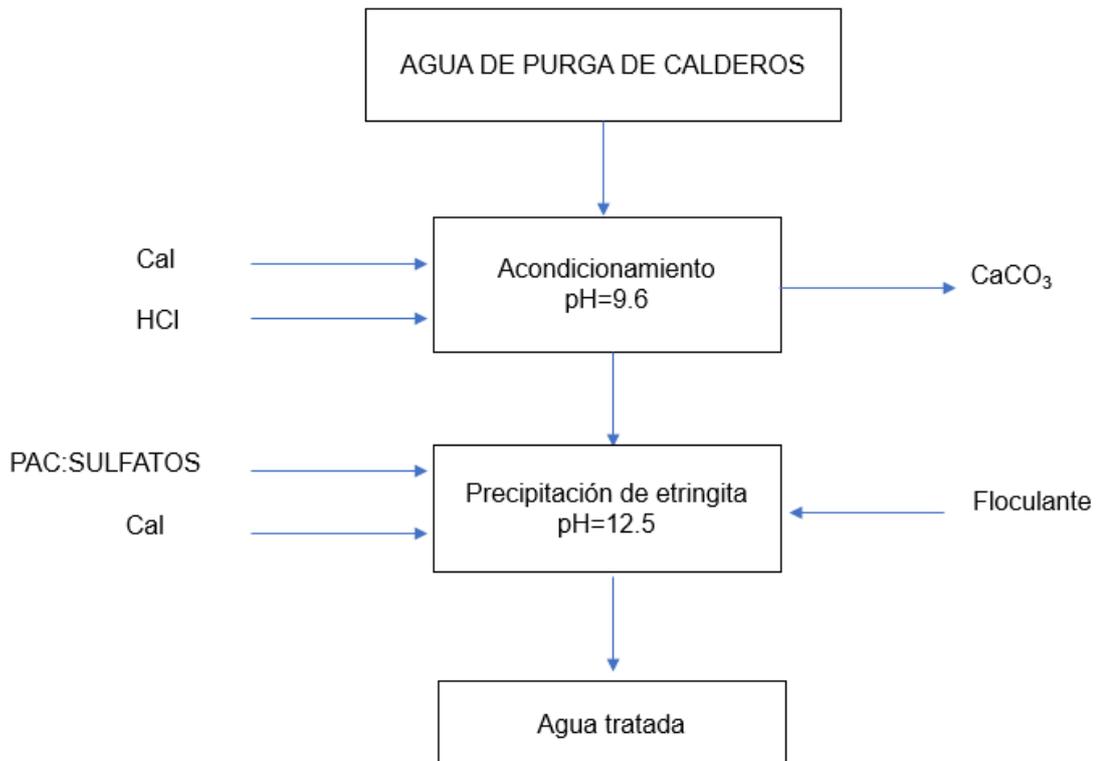
Esta disolución se mantuvo a temperatura ambiente y con agitación constante durante veinte minutos, luego de los cuales se filtró para separar el sólido precipitado de la disolución.

Precipitación de etringita

A la solución proveniente del filtrado se le añadieron los reactivos cal 15% y PAC 20% de acuerdo con las cantidades definidas para cada experimento. El pH disminuyó en presencia del PAC lo que hizo necesario agregar NaOH hasta obtener el pH 12.5 que favorece la precipitación de etringita. Luego el recipiente de reacción se mantuvo con agitación constante a una velocidad de 1 000 rpm durante un tiempo de 30 min. Finalmente se añadió 10 mL de floculante a altas velocidades de agitación con el fin de formar los flóculos de etringita y estos puedan sedimentar en menor tiempo. Esta etapa se muestra en la figura 5.

Figura 5

Flujograma del tratamiento del agua de purga de calderos



- **Tercera etapa de la investigación**

En la tercera etapa de la investigación se realizó el análisis en el laboratorio para identificar la concentración de sulfatos del efluente tratado.

- **Cuarta etapa de la investigación**

En la cuarta etapa de la investigación se analizaron los resultados obtenidos y se calculó el porcentaje de remoción de sulfatos.

El porcentaje de remoción de sulfatos se determinó según la siguiente ecuación:

$$\%Remoción = \frac{C_{is} - C_{fs}}{C_{is}} * 100$$

Donde:

C_{is} = Concentración inicial de sulfatos (ppm)

C_{fs} = Concentración final de sulfatos (ppm)

Además, se verificó que la concentración final de sulfatos cumple con la normativa peruana vigente.

En la figura 6 se muestra un resumen de las cuatro etapas de la investigación.

4.3. Población y muestra

a) Población. - Se consideró como población el caudal del efluente de la batería de la purga de calderos de la empresa Reactivos Nacionales S.A, cuya descarga es equivalente a un promedio de 416 L/h.

b) Muestra. - La muestra de efluente utilizada para la remoción de sulfatos fue de 50 L de agua de purga de calderos, esto dado que el diseño del equipo es equivalente a 1 L por cada prueba con dosificación diferente de reactivo y se realizaron 27 pruebas, además se consideró el agua necesaria para el análisis inicial en un laboratorio externo.

4.4. Lugar del estudio y periodo desarrollado

La caracterización inicial del agua de purga de calderos se realizó en un laboratorio externo, el cual es AGQ PERÚ SAC.

La etapa de acondicionamiento y precipitación de etringita se realizó en instalaciones de un domicilio propio, el cual fue implementado con los materiales y equipos necesarios.

La etapa de medición de sulfatos del efluente tratado se realizó en el laboratorio de la empresa SOLUCIONES QUÍMICAS AMBIENTALES PERÚ S.A.C.

El desarrollo experimental se realizó durante el primer trimestre del año 2022.

4.5. Técnicas e instrumentos para la recolección de la información

4.5.1. Técnicas

Determinación de sulfatos

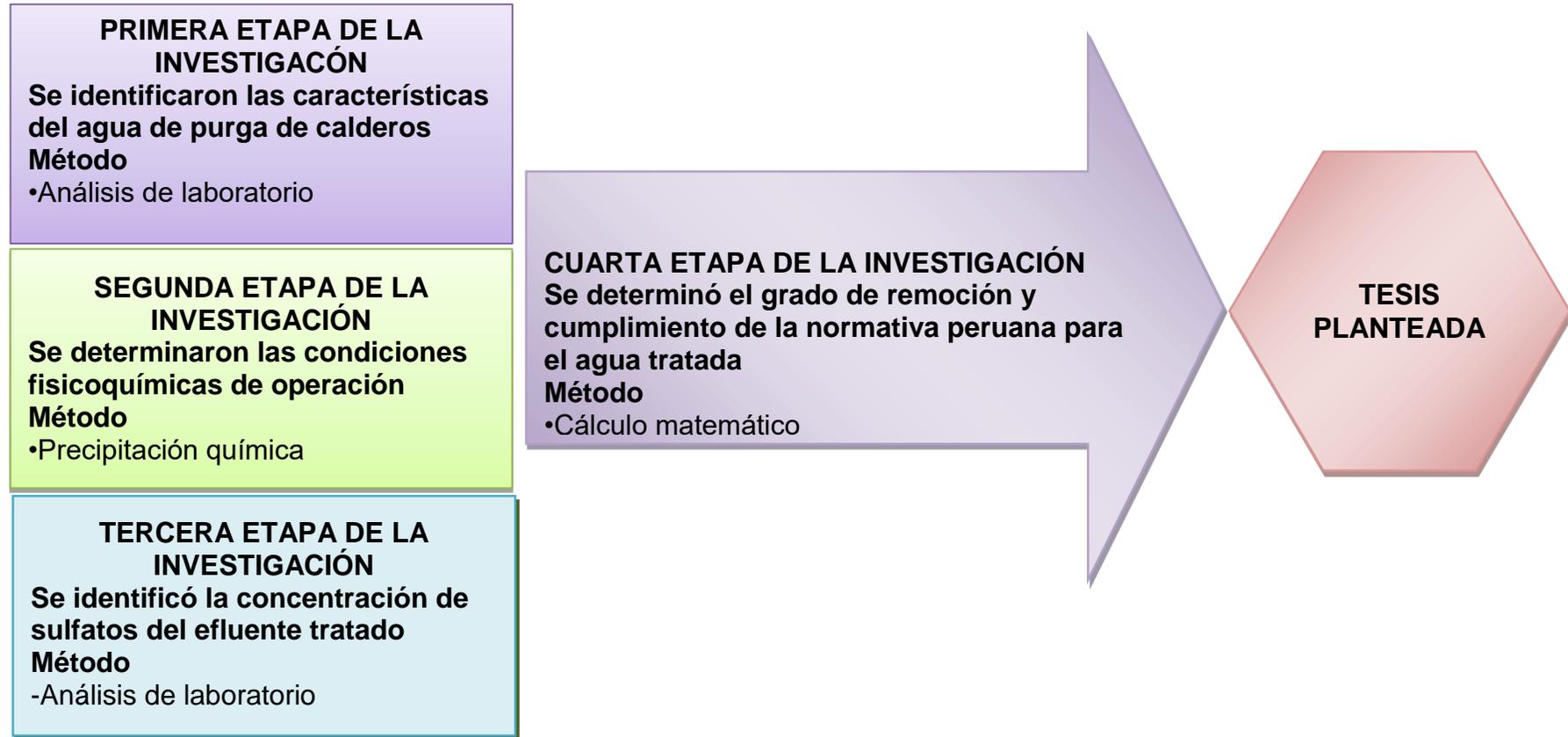
Para la determinación de sulfato se utilizó el método turbidimétrico SMEWW-APHA-AWWA-WEF. Part 4500-SO42- E, 23 rd Ed. 2017 Sulfate

Determinación de carbonatos y bicarbonatos

Para la determinación de carbonatos y bicarbonatos se usó el método SMEWW-APHA-AWWA-WEF Part 2320-B. Alkalinity. Titration Method. 23rd Ed. 2017

Figura 6

Método de la investigación



4.5.2. Reactivos, instrumentos y materiales

Reactivos

- Cal viva 70%
- Policloruro de aluminio (PAC) al 30%
- Floculante Renafloc 1120 al 0.5%
- Ácido clorhídrico QP
- Hidróxido de sodio 50%
- Reactivo SulfaVer® 4 Sulfate Reagent
- Agua desionizada

Materiales, equipos e instrumentos

En la tabla 6 se muestran los materiales, equipos e instrumentos.

Tabla 6

Materiales, equipos e instrumentos

Material, equipo o instrumento	Resolución	Instrumento
Probeta de vidrio de 1 L	0.01 L	Medición
Vaso de precipitado de plástico de 0.1 L	0.01 L	Contención
Vaso de precipitado de vidrio de 0.5 L	0.05 L	Contención
Pipeta vidrio de 0.01 L	0.001 L	Medición
Bagueta de vidrio de 0.3 m	---	Agitación
Medidor de pH 0 – 14	0.1 pH	Medición
Espectrofotómetro digital 340 – 800 nm	+/- 2 nm	Medición
Agitador magnético de 0 - 3 000 rpm	375 rpm	Agitación
Balanza digital de 2 kg	0.00001 kg	Medición
Cronómetro digital	0.01 s	Medición

El detalle de los equipos e instrumentos utilizados se muestran en la tabla 7.

Tabla 7

Detalle de equipos e instrumentos para la experimentación

Equipo o instrumento	Imagen
<p>Medidor de pH Marca Hanna Instrument Modelo Checker HI98103</p>	
<p>Agitador magnético Marca Intllab / modelo MS-500</p>	
<p>Espectrofotómetro Marca Hach Company / modelo DR1900 con reactivo SulfaVer® 4 Sulfate Reagent</p>	
<p>Balanza de precisión Marca Wu's / modelo I-2000</p>	

Muestra de agua de purga de calderos

En la figura 7 se visualiza la muestra de agua de purga de calderos, la cual fue proporcionada por la empresa Renasa.

Figura 7

Muestra de agua de purga de caldero



Acondicionamiento del agua de purga de calderos

En la figura 8 se muestra la cal utilizada, la cual fue preparada en solución al 15% de CaO.

Figura 8

Lechada de cal 15%



En la figura 9 se muestra la adición de lechada cal y control de pH.

Figura 9

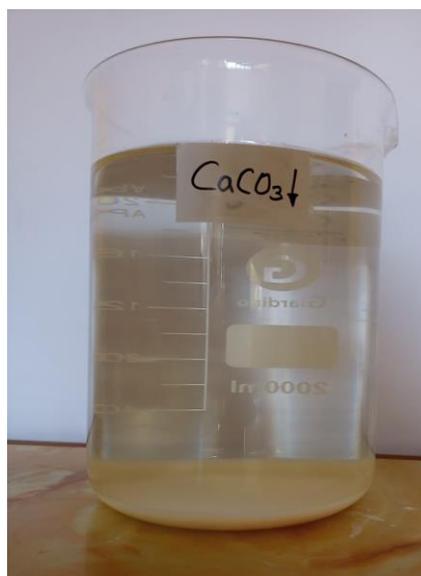
Adición de lechada de cal en precipitación de carbonatos



En la figura 10 se muestra el carbonato de calcio precipitado

Figura 10

Carbonato de calcio precipitado



Precipitación de etringita

Se utilizó PAC en polvo al 30.4% para preparar una solución de PAC 20%.

Figura 11

Solución PAC 20%



En la figura 12 se muestra la adición de PAC y cal en precipitación de etringita.

Figura 12

Adición de PAC y cal en precipitación de etringita



Se realizó el control de pH para la precipitación de etringita, tal como se muestra en la figura 13.

Figura 13

Control de pH en precipitación de etringita



Medición de sulfatos del agua tratada

En la figura 14 se observan las 27 muestras de agua tratada que fueron analizadas.

Figura 14

Muestras de agua tratada



Se realizó la medida de sulfatos del agua tratada, para lo cual se realizó dilución previa en razón de 1/25 ya que el rango de medición es 2 – 70 ppm. El resultado obtenido se debe multiplicar por 25 para obtener la cantidad de sulfatos total. En la figura 15 se observa la medición de una de las muestras de agua tratada.

Figura 15

Medición de sulfato del agua tratada



4.6. Análisis y procedimiento de datos

Para los análisis y procesamiento de datos se utilizó la herramienta Excel versión 2016. Además, se emplearon los tipos de software Minitab 19 y SPSS 25 para el tratamiento estadístico de datos y análisis inferencial.

V. RESULTADOS

5.1. Resultados descriptivos

5.1.1. Características fisicoquímicas del agua de purga de calderos

Los análisis fueron realizados en el laboratorio de la empresa AGQ PERÚ S.A.C., con fecha de entrega del 09 de febrero del 2022, la empresa entregó el informe el 25 de febrero de 2022. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 8.

Tabla 8

Caracterización del agua de purga de calderos

Parámetros	Unidad	Resultados
pH	Adimensional	11.6
Sulfatos	ppm	2 564
Carbonatos	ppm	312
Bicarbonatos	ppm	<4

5.1.2. Resultados experimentales

En la tabla 9 se muestran los resultados experimentales luego de realizar las 27 corridas, asimismo se calculó el porcentaje de remoción de sulfatos para cada caso.

En la tabla 10 se presentan los resultados promedio para cada una de las combinaciones razón másica PAC:Sulfatos y concentración de cal 15%.

Se puede notar que para 3 combinaciones se obtienen resultados cuya concentración de sulfato final es menor a 1 000 ppm cumpliendo así la normativa por debajo de los VMA.

Tabla 9*Resultados experimentales*

Razón másica PAC.Sulfatos	Cal 15% (ppm)	Sulfato final (ppm)	Remoción %
7.0	31000	1150.0	55.1
7.0	31000	1225.0	52.2
7.0	31000	1125.0	56.1
7.0	41000	900.0	64.9
7.0	41000	1275.0	50.3
7.0	41000	1100.0	57.1
7.0	51000	850.0	66.8
7.0	51000	725.0	71.7
7.0	51000	925.0	63.9
8.2	31000	1175.0	54.2
8.2	31000	1125.0	56.1
8.2	31000	1100.0	57.1
8.2	41000	850.0	66.8
8.2	41000	925.0	63.9
8.2	41000	975.0	62.0
8.2	51000	875.0	65.9
8.2	51000	900.0	64.9
8.2	51000	700.0	72.7
9.4	31000	1375.0	46.4
9.4	31000	1400.0	45.4
9.4	31000	1300.0	49.3
9.4	41000	1200.0	53.2
9.4	41000	1200.0	53.2
9.4	41000	1175.0	54.2
9.4	51000	1175.0	54.2
9.4	51000	1075.0	58.1
9.4	51000	1250.0	51.2

Tabla 10*Resultados promedio por cada combinación*

Razón másica PAC:Sulfatos	Cal 15% (ppm)	Sulfato final (ppm)	Remoción (%)
7.0	31000	1167	54.5
7.0	41000	1092	57.4
7.0	51000	833	67.5
8.2	31000	1133	55.8
8.2	41000	917	64.2
8.2	51000	825	67.8
9.4	31000	1358	47.0
9.4	41000	1192	53.5
9.4	51000	1167	54.5

5.2. Resultados inferenciales

5.2.1. Prueba de normalidad de la variable de respuesta

Se utilizó el software SPSS 25 para analizar la distribución de normalidad de los datos de la variable de respuesta con la finalidad de determinar si realizaremos el análisis estadístico con pruebas paramétricas o no paramétricas.

La prueba de normalidad considera las siguientes hipótesis:

- Hipótesis nula (H_0): Los datos siguen una distribución normal.
- Hipótesis alterna (H_a): Los datos no siguen una distribución normal.

La prueba de normalidad se muestra en la tabla 11. Como la cantidad de datos a tratar es menor a 50, usamos el estadístico de Shapiro – Wilk. Según el valor significancia 0.324 se considera que los datos presentan una distribución normal dado que este valor es mayor a 0.05 por lo tanto se acepta la hipótesis nula.

Tabla 11*Prueba de normalidad*

	Pruebas de normalidad					
	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Estadístico	gl	Sig.	Estadístico	gl	Sig.
Sulfato final (ppm)	,141	27	,181	,958	27	,324

Nota: El término "a" refiere a la corrección de significación de Lilliefors

5.2.2. Análisis estadístico de superficie de respuesta

Realizamos la prueba estadística de superficie de respuesta para modelar la curvatura en los datos e identificar los valores de los factores que optimizan la respuesta.

Para este análisis utilizamos el programa Minitab 19.

En la tabla 12 se muestran los coeficientes codificados del diseño de superficie.

Donde:

X21 = Razón másica PAC:Sulfatos

X22 = Concentración de cal

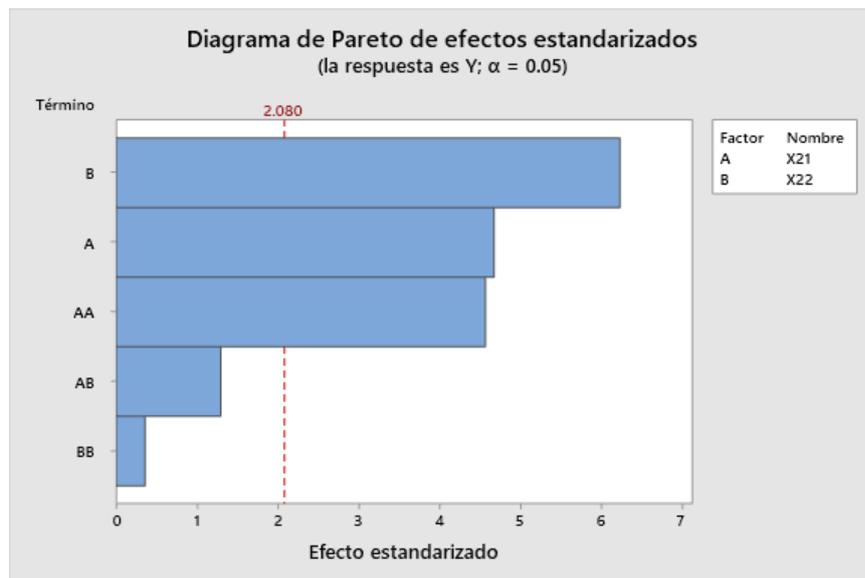
Tabla 12*Coefficientes codificados del diseño de superficie*

Término	Coef	EE del coef.	Valor T	Valor p	FIV
Constante	949.1	40.7	23.33	0.000	
X21	104.2	22.3	4.67	0.000	1.00
X22	-138.9	22.3	-6.23	0.000	1.00
X21*X21	176.4	38.6	4.57	0.000	1.00
X22*X22	13.9	38.6	0.36	0.723	1.00
X21*X22	35.4	27.3	1.30	0.208	1.00

Se observa que el valor p para los términos X22*X22 y X21*X22 son mayores al nivel de significancia 0.05, por lo cual no tienen mayor efecto sobre la regresión. En el diagrama de Pareto de efectos estandarizados que se muestra en la figura 16 puede notarse gráficamente lo descrito.

Figura 16

Diagrama de Pareto de efectos estandarizados



Al reducir los términos de la regresión considerando solo los términos de efectos significativos, se obtiene los coeficientes que se muestran en la tabla 13.

Tabla 13

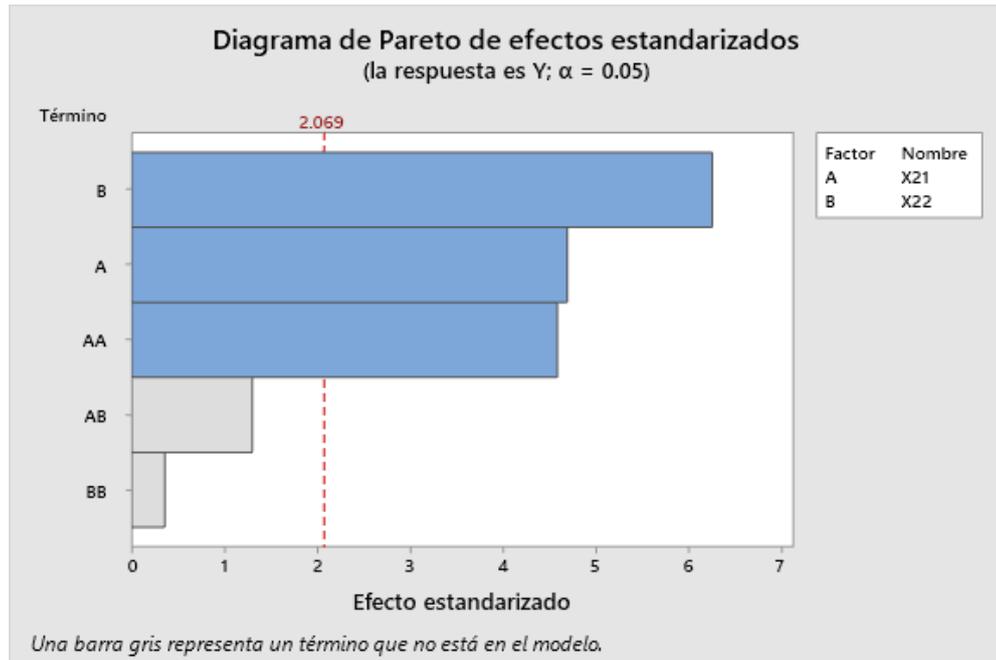
Coeficientes codificados del modelo de superficie reducido

Término	Coef	EE del coef.	Valor T	Valor p	FIV
Constante	958.3	31.4	30.54	0.000	
X21	104.2	22.2	4.69	0.000	1.00
X22	-138.9	22.2	-6.26	0.000	1.00
X21*X21	176.4	38.4	4.59	0.000	1.00

En la figura 17 se muestra el diagrama de Pareto para del modelo de superficie reducido.

Figura 17

Diagrama de Pareto de efectos estandarizados modelo reducido



En la tabla 14 se muestra el resumen del modelo de superficie, donde el valor de R^2 muestra que el modelo explica un 78.15 % de la varianza en la remoción de sulfatos, lo que indica que el modelo se ajusta adecuadamente bien a los datos.

Tabla 14

Resumen del modelo de superficie

S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)	R-cuad. (pred)
94.1527	78.15%	75.30%	70.44%

Tabla 15*Análisis de varianza del diseño de superficie reducido*

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	3	729213	243071	27.42	0.000
Lineal	2	542535	271267	30.60	0.000
X21	1	195312	195312	22.03	0.000
X22	1	347222	347222	39.17	0.000
Cuadrado	1	186678	186678	21.06	0.000
X21*X21	1	186678	186678	21.06	0.000
Error	23	203889	8865		
Falta de ajuste	5	51806	10361	1.23	0.337
Error puro	18	152083	8449		
Total	26	933102			

En la Tabla 15 se muestra el análisis de varianza del modelo de superficie reducido, donde puede notarse que todos los términos considerados son significativos ya que el valor p es menor al grado de significancia de 0.05.

La ecuación de regresión en unidades no codificadas de muestra a continuación:

$$Y = 9052 - 1922 \cdot X21 - 0.01389 \cdot X22 + 122.5 \cdot X21 \cdot X21$$

Donde:

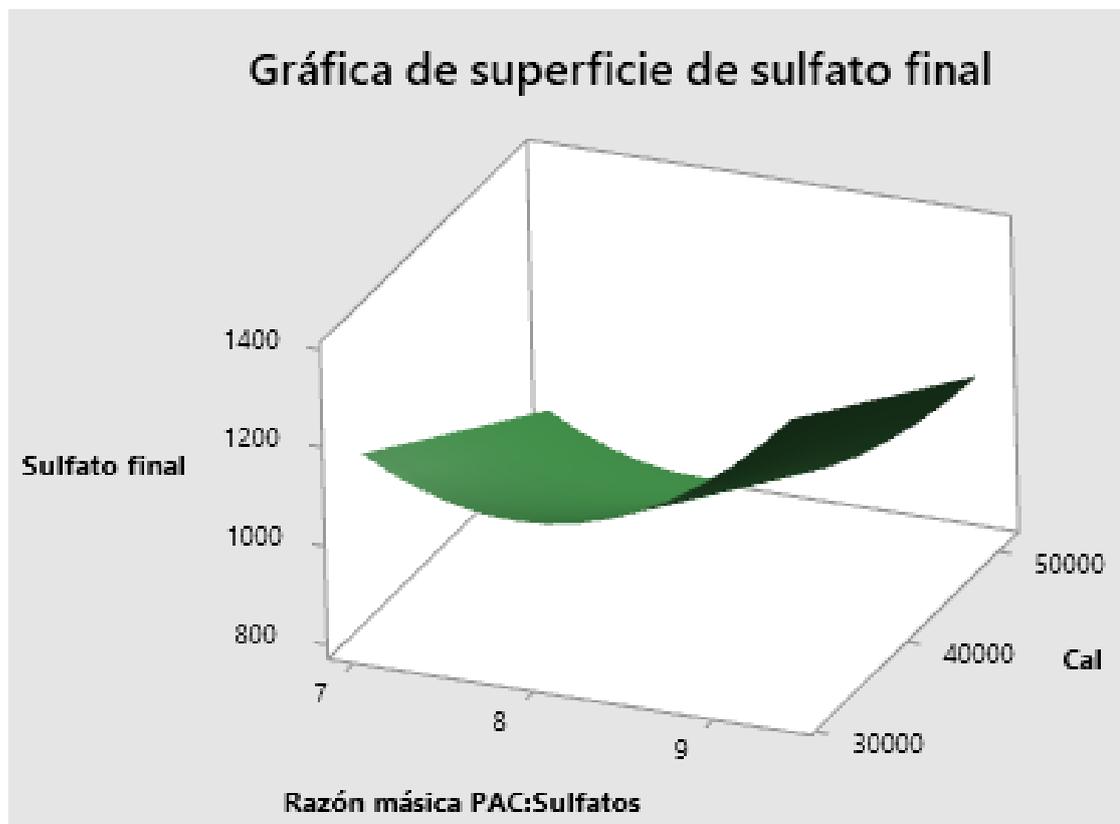
X21 = Razón másica PAC:Sulfatos

X22 = Concentración de cal

La ecuación puede representarse gráficamente tal como se muestra en la figura 18. Las variables predictoras X21 (Razón másica PAC:Sulfatos) y X22 (concentración de cal al 15%) se muestran en los ejes X y Y, mientras que la variable de respuesta (concentración de sulfato final) en el eje Z y se representa mediante una superficie lisa.

Figura 18

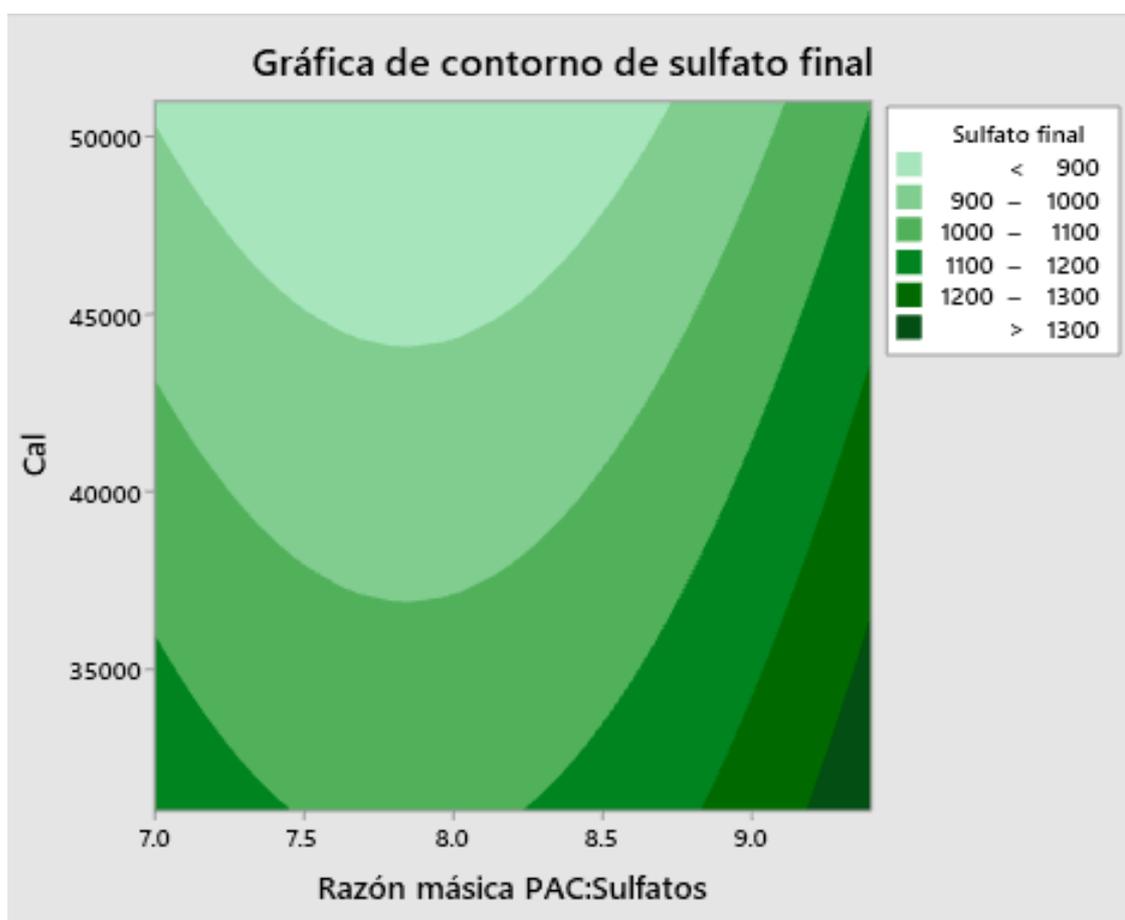
Gráfica del modelo de superficie de respuesta



En la figura 19 se muestra la gráfica de superficie de contorno, donde se visualiza una relación tridimensional en dos dimensiones, graficando los factores X21 (Razón másica PAC:Sulfatos) y X22 (concentración de cal al 15%) en los ejes X y Y, mientras que los valores de respuesta (concentración de sulfato final) se representan mediante contornos. Se puede notar que para la concentración de sulfato final objetivo (menor a 1 000 ppm) se obtienen resultados favorables para una razón másica de 7.0 a 8.5 y una concentración de cal de 45 000 a 51 000 ppm.

Figura 19

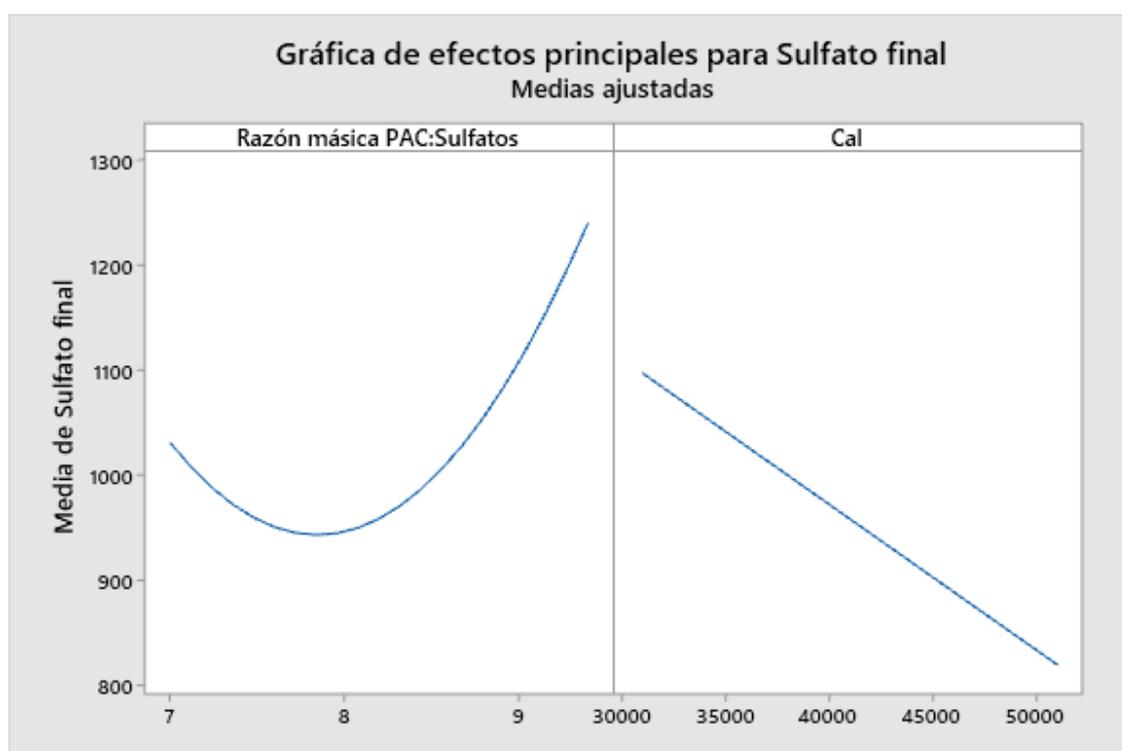
Gráfica de superficie de contorno



En la figura 20 se muestran los efectos principales de cada uno de los factores, donde la razón másica PAC:Sulfatos tiene un efecto cuadrático con respecto a la media de las concentraciones de sulfato final, mientras que la concentración de cal tiene una relación lineal con pendiente negativa con respecto a la media de concentraciones de sulfatos final.

Figura 20

Efectos principales sobre la concentración de sulfatos final



5.3. Otro tipo de resultados estadísticos, de acuerdo a la naturaleza del problema y la hipótesis

En el presente trabajo no se han utilizado otros métodos estadísticos.

VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1. Contrastación y demostración de la hipótesis con los resultados.

Hipótesis general

H₀: La remoción de sulfatos del agua de purga de calderos precipitados como etringita no permite su vertimiento seguro.

H_a: La remoción de sulfatos del agua de purga de calderos precipitados como etringita permite su vertimiento seguro.

Los resultados obtenidos demuestran que sí es posible obtener una concentración de sulfato final menor a 1 000 ppm para tres combinaciones distintas tal como se muestra en la tabla 11, por lo tanto, se acepta la hipótesis alterna.

Hipótesis específica 1:

H₀: Las características fisicoquímicas del agua de purga de calderos no superan los valores máximos admisibles vigentes de la normativa peruana.

H_a: Las características fisicoquímicas del agua de purga de calderos superan los valores máximos admisibles vigentes de la normativa peruana.

Las características del agua de calderos son pH de 11.6, concentración de carbonatos de 312 ppm, concentración de bicarbonatos menor a 4 ppm y concentración de sulfatos de 2 564 ppm, lo cual es un valor por encima de los VMA. Por lo tanto, se acepta la hipótesis alterna.

Hipótesis específica 2:

H₀: Las condiciones de precipitación no dependen de la concentración de reactivos PAC y cal que se utilizará.

H_a: Las condiciones de precipitación dependen de la concentración de reactivos PAC y cal que se utilizará.

La precipitación de sulfatos en forma de etringita varió con la razón másica PAC:Sulfatos y concentración de cal que se utilizó encontrándose que para las

combinaciones de razón másica PAC:Sulfatos - concentración de lechada de cal al 15% de 7 – 51 000 ppm; 8.2 – 41 000 ppm; y 8.2 – 51 000 ppm la concentración de sulfato final fue de 833, 917 y 825 ppm respectivamente. Por lo cual se acepta la hipótesis alternativa.

6.2. Contrastación de los resultados con otros estudios similares

En la investigación de Candiotti y Ventura (2018) para la remoción de sulfatos del efluente del lavador de gases de una planta de sulfonación mediante precipitación de etringita, se obtuvo el mejor resultado de una remoción de 58.6% utilizando la razón másica PAC:Sulfatos de 8 y una concentración de cal al 15% de 40 977 ppm, mientras que en la presente investigación obtuvimos una remoción del 67.5% utilizando la razón másica PAC:Sulfatos de 7 y una concentración de cal al 15% de 51 000 ppm. La diferencia puede darse debido a las características iniciales del agua a tratar, además considerar que en nuestra investigación se realizó un acondicionamiento para remover los carbonatos y bicarbonatos que interfieren en la formación de etringita.

En la investigación de Santander et al. (2021) para la eliminación de iones sulfatos por precipitación y flotación, los autores utilizaron una razón másica de PAC:Sulfatos de 8:1 a un pH 4.5 obteniendo una remoción del 80%, mientras que en la presente investigación obtuvimos una remoción del 67.5% utilizando la razón másica PAC:Sulfatos de 7, además utilizamos una lechada de cal 15%, esto se debe a que el precipitado formado a un pH 4.5 es diferente al precipitado de etringita formado a pH 12.5 en el cual trabajamos.

6.3. Responsabilidad ética de acuerdo a los reglamentos vigentes

Los autores de la investigación se responsabilizan por la información emitida en el presente trabajo de tesis, de acuerdo al Reglamento del Código de Ética de la investigación de la Universidad Nacional del Callao, según Resolución de Consejo Universitario N° 260-2019-CU.

CONCLUSIONES

a) En esta tesis se removió los sulfatos del agua de purga de calderos para su vertimiento seguro al alcantarillado. Para ello, se realizó el método de precipitación de etringita de un agua de purga de calderos utilizando PAC como reactivo aportante de iones aluminato y lechada de cal 15% como reactivo aportante de iones calcio. Se logró remover la concentración de sulfatos desde 2 564 ppm hasta 833 ppm, el cual es un valor por debajo de los VMA, permitiendo así su vertimiento seguro.

b) En esta tesis se identificaron las características fisicoquímicas del agua de purga de calderos, cuyos valores encontrados fueron: pH = 11.6; carbonatos = 312 ppm, bicarbonatos < 4 ppm; sulfatos = 2 564 ppm. Se comprobó la presencia de aniones interferentes (carbonatos) por lo cual se realizó su remoción antes de la precipitación de etringita.

c) En esta tesis se establecieron las condiciones de precipitación que permiten la remoción de sulfatos del agua de purga de calderos para su vertimiento seguro al alcantarillado. Obteniéndose los mejores resultados con una razón másica PAC:Sulfatos de 7:1 y una concentración de cal de 51 000 ppm, logrando una remoción del 67.5%.

RECOMENDACIONES

- a) Se recomienda realizar un estudio variando los factores no considerados en esta investigación, tales como la velocidad y tiempo de agitación; y la dosificación de floculante.

- b) Se recomienda estudiar el método propuesto a escala piloto, considerando una forma eficiente de separación de los lodos de etringita del agua tratada.

- c) Se recomienda realizar estudios para recuperar iones aluminio de los lodos de etringita generados, tal como se propone en el método patentado por la empresa Veolia Water Technologies lo cual implicaría una reducción de costos de reactivo aportante de aluminio (PAC).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguilera, I., Pérez, R. M., y Marañón, A. (2010). Determinación de sulfato por el método turbidimétrico en aguas y aguas residuales. Validación del método. *Revista Cubana de Química*, 22(3), 39-44.
<https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=443543720007>
- Barreto, C. (2011). Análisis químico I - un enfoque ambiental. Universidad Nacional del Callao.
- Bowell, R. (2004). A review of sulfate removal options for mine waters [simposium]. *Proceedings International Mine Water Association Symposium 2*, Newcastle, Reino Unido.
- Brandt, F. (2008). *Comportamiento del hormigón que tiene entre sus componentes moléculas de nanosílice, ante el ataque químico de Sulfato de Magnesio* [Tesis de pregrado, Universidad Austral de Chile].
- Brown, T. et al. (2014). *Química La ciencia central*. Pearson Educación.
- Cadorin, L., Carissimi, E., y Rubio, J. (2007). *Avances en el tratamiento de aguas ácidas de minas*. *Scientia et Technica*, 1(36), 849-854.
<https://revistas.utp.edu.co/index.php/revistaciencia/article/view/5167>
- Callealta, P. (s.f). *Equilibrio de precipitación*. Pedro Callealta – Física y Química.
<https://pedrocallealta.weebly.com/ampliacioacuten-quiacutemica-2ordmbto.html>
- Candiotti, S. y Ventura, D. (2018). *Remoción de sulfatos del efluente del lavador de gases de una planta de sulfonación mediante precipitación de etringita* [tesis de pregrado, Universidad Nacional del Callao].
- Chang, R. (2010). *Química*. Mc Graw Hill. (10.^a ed.)
- Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica. (2020). *Guía práctica para la formulación y ejecución de proyectos de investigación y desarrollo (I+D)*.
<https://cdn.www.gob.pe/uploads/document/file/1423550/GU%C3%8DA%20PR%C3%81CTICA%20PARA%20LA%20FORMULACI%C3%93N%20Y%20EJECUCI%C3%93N%20%20DE%20PROYECTOS%20DE%20INVESTIGACI%C3%93N%20Y%20DESARROLLO-04-11-2020.pdf.pdf>

Decreto Supremo N° 010-2019-VIVIENDA, (2019, 11 de marzo). Presidencia de la República. El Peruano N° 14862.

<https://www.gob.pe/institucion/vivienda/normas-legales/272120-010-2019-vivienda>

Fundación de la energía de la comunidad de Madrid (2012). *Guía básica calderas industriales eficientes*. Gráficas Arias Montano, S.A.

Gil, B., y Gonzáles, M. (2004). *Evaluación de materiales reactivos en la eliminación de sulfatos de aguas ácidas de minas. Aplicación a barreras reactivas permeables* [Tesis de pregrado, Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona].

Hernández, R., Fernández, C., y Baptista, P. (2014). *Metodología de la investigación*. Mc Graw Hill. (6.ª ed.)

Herrera, S. (2021). *Adecuación de los métodos foto fenton y Químico para la reducción de DQO y sulfatos de Aguas residuales de colorantes naturales* [Informe final, Universidad Nacional del Callao].

Jaramillo, A. (2010). *Uso racional y eficiente de la energía en un sistema de vapor de una industria papelera* [Tesis de pregrado, Universidad EAFIT]

López, P. (2015). *Estudio sobre la durabilidad de los nuevos tipos de cemento para la evaluación del comportamiento de morteros y hormigones frente a la agresión química de los sulfatos y del agua de mar* [Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Madrid].

Loya, A., y Montoya, E. (2007). *Seguridad industrial en calderos pirotubulares y diseño del Sistema contra incendios, para la sala de calderos del Hospital Oncológico Solca Solón Espinosa Ayala* [Tesis de pregrado, Escuela Politécnica Nacional]

Martínez, E. (2010). *Remoción de sulfatos de drenajes ácidos de minería de carbón para producción de yeso sintético mediante el uso de un subproducto industrial* [Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia].

Morales, J. (2016). *Remoción de sulfatos del efluente del sistema de refrigeración de una central termoeléctrica de ciclo combinado mediante*

- la precipitación química de la Etringita* [Tesis de pregrado, Universidad Nacional de Ingeniería].
- Moreno, N. (2014). *Estudio del proceso de precipitación de etringita para la eliminación de sulfatos en los efluentes generados en Industrias Químicas del Ebro* [Tesis de maestría, Universidad Zaragoza]
- Real Academia Española: Diccionario de la lengua española, 23.^a ed., [versión 23.5 en línea]. <<https://dle.rae.es>> [14 de marzo de 2022]
- Ríos, R. (2017). *Metodología para la investigación y redacción*. Servicios Académicos Intercontinentales S.L. (1^a ed.)
- Rojas, L., Valdivia, S., y Vílchez, C. (2017). *Remoción de iones sulfatos de agua de rechazo de una planta de osmosis inversa mediante precipitación química y microfiltración* [Tesis de pregrado, Universidad Nacional del Callao].
- Santander, M., Cardozo, P., & Valderrama, L. I. (2021). Removal of Sulfate Ions by Precipitation and Flotation. *Ingeniería e investigación*, 41 (3), e90349. <https://doi.org/10.15446/ing.investig.v41n3.90349>
- Sanz, J. (2014). *Eliminación de sulfatos en aguas de mina mediante proceso de precipitación en serie y nanofiltración*. Veolia Water Technologies. <https://watertechspain.veolia.acsitefactory.com/media/publicaciones/eliminacion-sulfatos-aguas-mina-proceso-precipitacion-serie-nanofiltracion>
- Sawyer, C., McCarty, P., y Parkin, G. (2001). *Química para ingeniería ambiental*. Mc Graw Hill. (4.^a ed.)

ANEXOS

Matriz de consistencia

Título: *“Remoción de sulfatos en agua de purga de calderos para su vertimiento seguro”*

PROBLEMA GENERAL	OBJETIVO GENERAL	HIPÓTESIS GENERAL	VARIABLE DEPENDIENTE	DISEÑO METODOLÓGICO
¿Cómo se debe remover sulfatos en el agua de purga de calderos para su vertimiento seguro al alcantarillado?	Remover sulfatos del agua de purga de calderos para su vertimiento seguro al alcantarillado.	La remoción de sulfatos del agua de purga de calderos precipitados como etringita permite su vertimiento seguro.	Vertimiento seguro Dimensiones Y = Concentración de sulfatos del agua tratada.	
PROBLEMA ESPECÍFICO	OBJETIVO ESPECÍFICO	HIPÓTESIS ESPECÍFICA	VARIABLE INDEPENDIENTE	
¿Cuáles son las características fisicoquímicas del agua de purga de calderos?	Identificar las características fisicoquímicas del agua de purga de calderos.	Las características fisicoquímicas del agua de purga de calderos superan los valores máximos admisibles vigentes de la normativa peruana.	Remoción de sulfatos Dimensiones X1 = Características fisicoquímicas del agua de purga de calderos.	-Por su finalidad es aplicativa. - Por su diseño es experimental. -Por la naturaleza de los datos es cuantitativa.
¿Cuáles son las condiciones de precipitación que permiten la remoción de sulfatos del agua de purga de calderos para su vertimiento seguro al alcantarillado?	Establecer las condiciones de precipitación que permiten la remoción de sulfatos del agua de purga de calderos para su vertimiento seguro al alcantarillado.	Las condiciones de precipitación dependen de la concentración de reactivos PAC y cal que se utilizará.	X2 = Condiciones de precipitación de sulfatos en forma de etringita.	-Por su nivel es explicativa (causa - efecto).

Base de datos

Suministros y Proyectos al Desarrollo E.I.R.L.
RUC: 20523568907
Oficina: Av. Canta Callao Mz. A Lt. 12
Urb. Las Begonias-San Martin de Porres-Lima-Perú
Teléfono: +51 1 6826604 / +51 955079555
Contacto: Ing. Sergio Valdivia Gonzales
E-mail: sergiovaldivia@suprode.pe



CERTIFICATE OF ANALYSIS

High Pure PAC

Product:	White drinking grade PAC	Chemical Formula:	$Al_n(OH)_mCl_{(3n-m)}$
Order NO:	YB2019060601	Manufacturing Dater:	2019.6.15
Packing:	25 Kg/bag	Appearance:	White
Accounting to:	GB15892-2009	Date os Issue:	2019.617

ITEM	SPECIFICATION	TEST RESULT
Al ₂ O ₃ (mass fraction %)	≥ 30	30.4
Basicity%	40.0 – 90.0	46.7
Water insoluble %	≤ 0.1	0.1
pH value (10 g/L solution)	3.5 – 5.0	3.98
As%	≤ 0.0002	0.0001
Pb%	≤ 0.0005	0.0003
Cd%	≤ 0.0002	0.0001
Hg%	≤ 0.00001	0.000002
Cr ⁶⁺ %	≤ 0.0002	0.0001
Mn%	≤ 0.0002	0.0001
Sulfate%	≤ 0.005	0.002
Fe%		0.0045

Procedencia: China

HOJA TECNICA Cal Kimikal Hidratada

DESCRIPCION:

Polvo blanco, ligero tinte beige, fino, con sabor amargo y ligeramente alcalino que se obtiene de reaccionar Oxido de Calcio de alta pureza, tiene una variedad de usos.

ANALISIS QUIMICO

Fluorescencia de

Rayos X (ARL)

Normas ASTM C-25

NTP 311:329

2.00% max.

SiO ₂	1.78 %
Al ₂ O ₃	0.64 %
Fe ₂ O ₃	0.40 %
CaO	70.94 %
MgO	1.00 %
MnO ₂	< 0.02 %
SO ₃	0.21 %

PROPIEDADES

FISICAS

	Método	Típico	Rango	Unidades
Insolubles	ASTM-C25	2.32	2.00 a 2.61	%
Humedad	LAB-IN-026	0.37	< 0.80	%
CaO útil	ASTM-C25	66.85	63.00 a 72.00	%
Retenido Tamiz N° 30 (600 µm)	LAB-IN-011	0.01	0.00 a 0.50	%
Retenido Tamiz N° 200 (75 µm)	LAB-IN-012	3.94	0.00 a 15.00	%

OTRAS

PROPIEDADES

Pureza – Ca(OH) ₂	ASTM-C25	88.32	83.0 a 99.0	%
Densidad aparente	LAB-IN-020	534	---	g/l
Gravedad específica	LAB-IN-019	2.219	---	---
pH (suspensión acuosa al 10%)	LAB-IN-025	12.1	---	---

N° de Referencia: A-22/016291	Tipo Muestra: Agua Residual Industrial
Descripción(A): PURGA DE CALDEROS - MUESTRA INICIAL	Fecha Fin: 25/02/2022

RESULTADOS ANALITICOS

Parámetro	Resultado	Unidades	Incert
Aniones -			
Bicarbonato	< 4,00	mg/L CaCO3	-
Carbonato	312	mg/L CaCO3	±15,6
Carbonato	312	mg/L CaCO3	±15,6
Sulfatos	2 564	mg/L	±210

Nota: Los Resultados de este informe solo afectan a la muestra tal como es recibida en el laboratorio. Queda prohibida la reproducción parcial de este informe sin la aprobación por escrito del laboratorio. Las incertidumbres de los parámetros acreditados están calculadas y a disposición del cliente. AGQ no se hace responsable de la información proporcionada por el cliente, asociada a la toma de muestras y a otros datos descriptivos, marcados con (*). A: Ensayo subcontratado y acreditado. N: Ensayo subcontratado y no acreditado. RE: Recuento en placa estimado. La Incertidumbre aplicada al resultado no aplica para valores menores al Límite de Cuantificación (LC). La Incert Exp (U) ha sido reportada con un Factor de Cobertura k= 2, para un nivel de confianza aprox del 95%.

(*) Los resultados obtenidos corresponden a métodos que no han sido acreditados por el INACAL-DA.

N° de Referencia: A-22/016291	Tipo Muestra: Agua Residual Industrial
Descripción(^): PURGA DE CALDEROS - MUESTRA INICIAL	Fecha Fin: 25/02/2022

ANEXO TECNICO

Parámetro	PNT	Técnica	Ref. Norma.	Lim Cuantif/ Detec (#)
Aniones -				
Bicarbonato	SMEWW 2320 B. 23rd Ed. 2017	Volumetría		4,00 mg/L CaCO3
Carbonato	SMEWW 2320 B. 23rd Ed. 2017	Volumetría		4,00 mg/L CaCO3
Carbonato	SMEWW 2320 B. 23rd Ed. 2017	Volumetría		4,00 mg/L CaCO3
Sulfatos	SMEWW 4500-SO4 2- E. 23rd Ed. 2017	Espect UV-VIS		5,00 mg/L

Sulfate

DOC316.53.01135

USEPA¹ SulfaVer 4 Method²
2 to 70 mg/L SO₄²⁻

Method 8051
Powder Pillows

Scope and application: For water, wastewater and seawater.

¹ USEPA accepted for reporting wastewater analyses. Procedure is equivalent to USEPA method 375.4 for wastewater.

² Adapted from *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, SM4500-SO₄²⁻-E.

Test preparation

Instrument-specific information

Table 1 shows all of the instruments that have the program for this test. The table also shows sample cell and orientation requirements for reagent addition tests, such as powder pillow or bulk reagent tests.

To use the table, select an instrument, then read across to find the applicable information for this test.

Table 1 Instrument-specific information

Instrument	Sample cell orientation	Sample cell
DR6000 DR3800 DR2800 DR2700 DR1900	The fill line is to the right.	2495402 
DR5000 DR3900	The fill line is toward the user.	
DR900	The orientation mark is toward the user.	2401906 

Before starting

For turbidimetric methods, install the instrument cap or cover on all instruments before ZERO or READ is pushed.

Use the Standard Adjust option with each new lot of reagent for the best results. Refer to the Standard solution method in [Accuracy check](#) on page 3.

For best results, calibrate the instrument with each new lot of reagent. Refer to [Calibration](#) on page 4.

For the best results, measure the reagent blank value for each new lot of reagent. Replace the sample with deionized water in the test procedure to determine the reagent blank value. Subtract the reagent blank value from the sample results automatically with the reagent blank adjust option.

Filter samples that are turbid with filter paper and a funnel.

Do not use the Pour-Thru Cell or sipper module (for applicable instruments) with this test.

The reagents that are used in this test contain barium chloride. Collect the reacted samples for safe disposal.

Review the Safety Data Sheets (MSDS/SDS) for the chemicals that are used. Use the recommended personal protective equipment.

Dispose of reacted solutions according to local, state and federal regulations. Refer to the Safety Data Sheets for disposal information for unused reagents. Refer to the environmental, health and safety staff for your facility and/or local regulatory agencies for further disposal information.

Items to collect

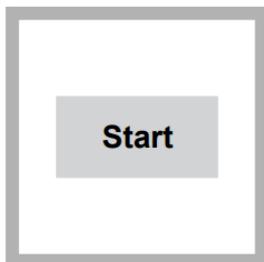
Description	Quantity
SulfaVer [®] 4 Reagent Powder Pillows, 10-mL	1
Sample Cells (Refer to Instrument-specific information on page 1.)	2

Refer to [Consumables and replacement items](#) on page 5 for order information.

Sample collection and storage

- Collect samples in clean glass or plastic bottles.
- To preserve samples for later analysis, keep the samples at or below 6 °C (43 °F) for up to 28 days.
- Let the sample temperature increase to room temperature before analysis.

Powder pillow procedure



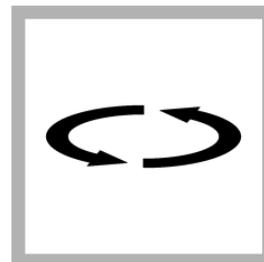
1. Start program **680 Sulfate**. For information about sample cells, adapters or light shields, refer to [Instrument-specific information](#) on page 1.



2. **Prepare the sample:** Fill a sample cell with 10 mL of sample.



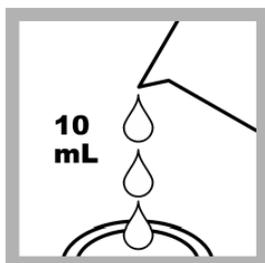
3. Add the contents of one SulfaVer 4 powder pillow to the sample cell.



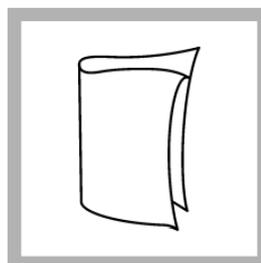
4. Swirl the sample cell to mix. Undissolved powder will not affect accuracy. White turbidity will form if sulfate is present.



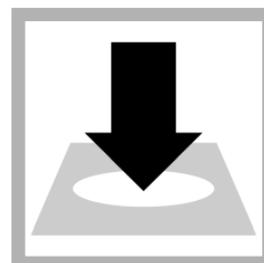
5. Start the instrument timer. A 5-minute reaction time starts.
Do not disturb the cell during this time.



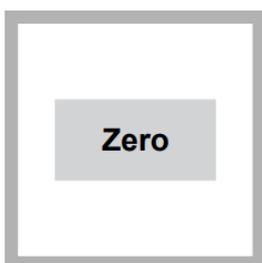
6. **Prepare the blank:** Fill a second sample cell with 10 mL of sample.



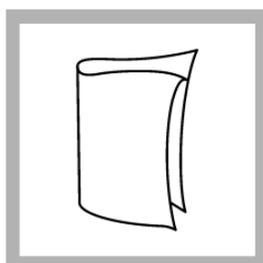
7. When the timer expires, clean the blank sample cell.



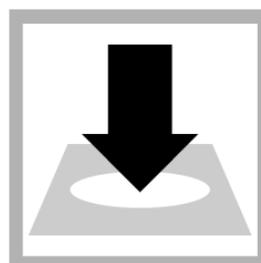
8. Insert the blank into the cell holder.



9. Push **ZERO**. The display shows 0 mg/L SO_4^{2-} .



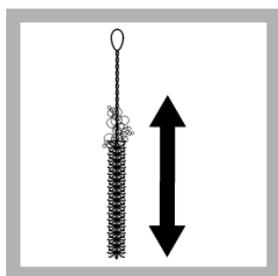
10. Clean the prepared sample cell.



11. Within 5 minutes after the timer expires, insert the prepared sample into the cell holder.



12. Push **READ**. Results show in mg/L SO_4^{2-} .



13. Clean the sample cells with soap and a brush.

Interferences

Interfering substance	Interference level
Barium	Interferes at all levels. The higher the relative barium concentration when compared to the sulfate concentration, the higher the error. Samples with high barium concentrations will generally give a result that is 20% lower than the actual sulfate concentration.
Calcium	More than 20,000 mg/L as CaCO_3
Chloride	More than 40,000 mg/L as Cl^-
Magnesium	More than 10,000 mg/L as CaCO_3
Silica	More than 500 mg/L SiO_2

Accuracy check

Standard additions method (sample spike)

Use the standard additions method (for applicable instruments) to validate the test procedure, reagents and instrument and to find if there is an interference in the sample. Items to collect:

- Sulfate Ampule Standard Solution, 2500 mg/L sulfate
- Ampule breaker
- Pipet, TenSette[®], 0.1–1.0 mL and tips
- Mixing cylinders (3x), 25-mL

1. Use the test procedure to measure the concentration of the sample, then keep the (unspiked) sample in the instrument.
2. Go to the Standard Additions option in the instrument menu.
3. Select the values for standard concentration, sample volume and spike volumes.

4. Open the standard solution.
5. Prepare three spiked samples: use the TenSette pipet to add 0.1 mL, 0.2 mL and 0.3 mL of the standard solution, respectively, to three 25-mL portions of fresh sample. Mix well.
6. Use the test procedure to measure the concentration of each of the spiked samples. Start with the smallest sample spike. Measure each of the spiked samples in the instrument.
7. Select **Graph** to compare the expected results to the actual results.

Note: If the actual results are significantly different from the expected results, make sure that the sample volumes and sample spikes are measured accurately. The sample volumes and sample spikes that are used should agree with the selections in the standard additions menu. If the results are not within acceptable limits, the sample may contain an interference.

Standard solution method

Use the standard solution method to validate the test procedure, the reagents and the instrument.

Items to collect:

- Sulfate standard solution, 1000-mg/L
- 100-mL volumetric flask, Class A
- 7-mL volumetric pipet, Class A and pipet filler safety bulb
- Deionized water

1. Prepare a 70-mg/L sulfate standard solution as follows:
 - a. Use a pipet to add 7.0 mL of 1000-mg/L sulfate standard solution into the volumetric flask.
 - b. Dilute to the mark with deionized water. Mix well. Prepare this solution daily.
2. Use the test procedure to measure the concentration of the prepared standard solution.
3. Compare the expected result to the actual result.

Note: The factory calibration can be adjusted slightly with the standard adjust option so that the instrument shows the expected value of the standard solution. The adjusted calibration is then used for all test results. This adjustment can increase the test accuracy when there are small variations in the reagents or instruments.

Calibration

A calibration is recommended for the SulfaVer 4 method for the best accuracy. Complete the steps that follow to enter a new calibration curve in the instrument. Make a new calibration curve for each new lot of reagent.

Items to collect:

- Sulfate standard solution, 1000 mg/L
- 100-mL volumetric flasks (7), Class A
- 1–10 mL TenSette pipet and tips
- Deionized water

1. Prepare seven calibration standard solutions (10, 20, 30, 40, 50, 60 and 70 mg/L SO_4^{2-}) as follows:
 - a. Use a pipet to add 1, 2, 3, 4, 5, 6 and 7 mL of the 1000-mg/L sulfate standard solution into seven different 100-mL volumetric flasks.
 - b. Dilute each flask to the mark with deionized water. Mix well.
2. Use the test procedure to measure the concentration of each standard solution.
3. Refer to the user manual for the instrument to enter the calibration into the instrument as a user program.

Method performance

The method performance data that follows was derived from laboratory tests that were measured on a spectrophotometer during ideal test conditions. Users can get different results under different test conditions.

Program	Standard	Precision (95% confidence interval)	Sensitivity Concentration change per 0.010 Abs change
680	40 mg/L SO ₄ ²⁻	30–50 mg/L SO ₄ ²⁻	0.4 mg/L SO ₄ ²⁻

Summary of method

Sulfate ions in the sample react with barium in the SulfaVer 4 Reagent and form a precipitate of barium sulfate. The amount of turbidity formed is proportional to the sulfate concentration. The measurement wavelength is 450 nm for spectrophotometers or 520 nm for colorimeters.

Pollution prevention and waste management

Reacted samples contain barium and must be disposed of as a hazardous waste. Dispose of reacted solutions according to local, state and federal regulations.

Consumables and replacement items

Required reagents

Description	Quantity/test	Unit	Item no.
SulfaVer [®] 4 Reagent Powder Pillow ¹ , 10-mL	1	100/pkg	2106769

Required apparatus

Description	Quantity/test	Unit	Item no.
Sample cells, 10-20-25-mL, with cap	2	6/pkg	2401906
Sample cells, 10-mL square, matched pair	2	2/pkg	2495402

Recommended standards

Description	Unit	Item no.
Sulfate Standard Solution, 1000-mg/L as SO ₄ ²⁻	500 mL	2175749
Sulfate Standard Solution, 2500-mg/L, 10-mL ampules as SO ₄ ²⁻	16/pkg	1425210
Drinking Water Standard, Mixed Parameter, Inorganic for F ⁻ , NO ₃ -N, PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻	500 mL	2833049

Optional reagents and apparatus

Description	Unit	Item no.
Mixing cylinder, graduated, 25 mL	each	189640
Mixing cylinder, graduated, 50 mL	each	189641
Ampule Breaker, 10-mL Voluette [®] Ampules	each	2196800
Pipet, TenSette [®] , 0.1–1.0 mL	each	1970001
Pipet tips for TenSette [®] Pipet, 0.1–1.0 mL	50/pkg	2185696
Pipet, TenSette [®] , 1.0–10.0 mL	each	1970010
Pipet tips for TenSette [®] Pipet, 1.0–10.0 mL	50/pkg	2199796
Flask, volumetric, Class A, 100 mL, glass	each	1457442