

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA**

**FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA  
Y MANUFACTURERA**



**TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES  
EN LA INDUSTRIA GALVANICA**

**TESIS**

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL  
DE INGENIERO QUIMICO

JORGE ULISES GARCIA AYVAR

PROMOCION 88 - I

LIMA - PERU

1997

# INDICE

## CAPITULO I

### CONTAMINACIÓN DE LAS AGUAS

- 1.1 GENERALIDADES
  - 1.1.1 NIVELES DE CONTAMINACIÓN
- 1.2 NORMAS DE CONTROL
- 1.3 ORIGEN, DISTRIBUCIÓN Y CIRCULACIÓN DE LOS METALES TÓXICOS EN LAS AGUAS NATURALES
- 1.4 AGENTES CONTAMINARES DE CONSIDERAR CON PRIORIDAD.
- 1.5 NIVELES DE SEGURIDAD PARA LA PRESERVACION DE LA VIDA ACUÁTICA.
- 1.6 LIMITES MÁXIMOS PERMISIBLES EN LA AGUAS RESIDUALES.
- 1.7 LEGISLACIÓN PERUANA SOBRE AGUAS Y AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES
  - 1.7.1 LEY GENERAL DE AGUAS.
  - 1.7.2 REGLAMENTO DE DESAGÜES INDUSTRIALES.
- 1.8 INDICACIONES PARA UNA RÁPIDA EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DEL AGUA.
- 1.9 REUTILIZACIÓN DE LA AGUAS.
- 1.10 IMPACTO AMBIENTAL.

## CAPÍTULO II

### LA INDUSTRIA GALVÁNICA Y LA GENERACIÓN DE EFLUENTES TÓXICOS.

- 2.1 IMPORTANCIA DE LA INDUSTRIA GALVÁNICA.
- 2.2 ELECTRODEPOSICIÓN DE METALES

- 2.3 CICLOS DE TRABAJO.
- 2.4 RECUBRIMIENTOS METÁLICOS.
- 2.5 BAÑOS GALVÁNICOS Y CARACTERÍSTICAS CONTAMINANTES EN GENERAL
  - 2.5.1 ORIGEN Y CARACTERÍSTICAS DE LOS EFLUENTES GALVÁNICOS.
- 2.6 EFECTOS TÓXICOS DEBIDO A LA EXPOSICIÓN DE LOS CONTAMINANTES EN LA INDUSTRIA GALVÁNICA.
  - 2.6.1 LOS CIANUROS.
    - 2.6.1.1 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL ÁCIDO CIANHÍDRICO.
    - 2.6.1.2 ABSORBIMIENTO Y CONCENTRACIONES LETALES EN EL HOMBRE.
    - 2.6.1.3 METABOLISMO Y EFECTOS TÓXICOS DE EXPOSICIÓN.
  - 2.6.2 LOS CROMATOS.
    - 2.6.2.1 METABOLISMO.
    - 2.6.2.3 EFECTOS TÓXICOS.
  - 2.6.3 METALES PESADOS.
    - 2.6.3.1 EXPOSICIÓN, METABOLISMO Y EFECTOS TÓXICOS DE LOS METALES EN EL HOMBRE.
- 2.7 LÍMITES DE EXPOSICIÓN EN EL AMBIENTE OCUPACIONAL.
- 2.8 CLASIFICACIÓN DE EFLUENTES GALVÁNICOS.
- 2.9 EL TRATAMIENTO DE LOS EFLUENTES GALVÁNICOS.
  - 2.9.1 INTERFERENCIAS DE LOS CONTAMINANTES TÓXICOS EN EL TRATAMIENTO DE LOS EFLUENTES URBANOS.
- 2.10 EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES INDUSTRIALES EN EL PERÚ Y OTROS PAÍSES.
- 2.11 TECNOLOGÍAS EXISTENTES Y SU APLICABILIDAD EN EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES GALVÁNICOS.

## CAPITULO III

### TECNOLOGÍAS DE TRATAMIENTO

- 3.1 . TECNOLOGÍAS PARA EL TRATAMIENTO DE CIANUROS.
  - 3.1.1 OXIDACIÓN DE CIANUROS CON CLORO.
  - 3.1.2 OXIDACIÓN CON OZONO.
  - 3.1.3 DESCOMPOSICIÓN ELECTROLÍTICA
  - 3.1.4 OTROS PROCESOS.
- 3.2 TECNOLOGÍAS PARA EL TRATAMIENTO DEL CROMO HEXAVALENTE.
  - 3.2.1 EL NO TRATAMIENTO.
  - 3.2.2 REDUCCIÓN CON SO<sub>2</sub> Y SUS DERIVADOS.
  - 3.2.3 REDUCCIÓN CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO.
  - 3.2.4 PROCESOS ELECTROQUÍMICOS.
  - 3.2.5 INTERCAMBIO IÓNICO.
  - 3.2.6 OTROS PROCESOS.
- 3.3 TECNOLOGÍAS PARA EL TRATAMIENTO DE METALES.
  - 3.3.1 PRECIPITACIÓN CON HIDRÓXIDOS.
    - 3.3.1.1 FUERZA IÓNICA.
    - 3.3.1.2 FORMACIÓN DE COMPLEJOS.
    - 3.3.1.3 EFICIENCIA.
    - 3.3.1.4 APLICACIONES.
    - 3.3.1.5 CONSUMO DE REACTIVOS.
  - 3.3.2 PRECIPITACIÓN CON SULFUROS.
  - 3.3.3 OTRAS TÉCNICAS.
    - 3.3.3.1 PRECIPITACIÓN CON XANTATOS DE AMIDO.
    - 3.3.3.2 EXTRACCIÓN POR SOLVENTES.



## CAPÍTULO IV

### TECNOLOGÍAS DE REGENERACIÓN Y RECUPERACIÓN

- 4.1 GENERALIDADES
  - 4.1.1 PRINCIPIO DEL TANQUE DE LAVADO.
  - 4.1.2 SISTEMAS DE ENJUAGUE.
  - 4.1.3 MINIMIZACIÓN DE LAS AGUAS DE ENJUAGUE.
  - 4.1.4 LAVADO MÚLTIPLE EN CONTRACORRIENTE.
  - 4.1.5 DETERMINACIÓN DE ARRASTRE.
- 4.2 CICLOS USADOS EN LOS PROCESOS DE RECUPERACIÓN.
- 4.3 EVAPORACIÓN.
  - 4.3.1 EVAPORACIÓN CON BOMBA DE CALOR Y VACÍO.
- 4.4 INTERCAMBIO IÓNICO.
- 4.5 TECNOLOGÍAS DE MEMBRANA.
  - 4.5.1 ÓSMOSIS INVERSA.
  - 4.5.2 CONFIGURACIONES DE LOS MÓDULOS DE MEMBRANA.
  - 4.5.3 MICROFILTRACIÓN POR FLUJO TANGENCIAL.
    - 4.5.3.1 PURIFICACIÓN FINAL DE LAS AGUAS RESIDUALES GALVÁNICAS.
    - 4.5.3.2 PURIFICACIÓN DE BAÑOS DE LAVADO Y DESENGRASE.
- 4.6 ULTRAFILTRACIÓN.
- 4.7 ELECTRODIÁLISIS.
- 4.8 PROCESOS ELECTROLÍCOS.
- 4.9 CONCLUSIONES
- 4.10 APLICACIONES
  - 4.10.1 RECUPERACIÓN DE METALES POR ÓSMOSIS INVERSA Y ELECTRODIÁLISIS
    - 4.10.1.1 PRETRATAMIENTO Y PROCESO DE ÓSMOSIS INVERSA.
    - 4.10.1.2 RECUPERACIÓN DE LOS METALES POR ELECTRODIÁLISIS.
  - 4.10.2 TRATAMIENTO DE EFLUENTES CON COLUMNAS DE INTERCAMBIO IÓNICO EN CIRCUITO CERRADO.
    - 4.10.2.1 DESCRIPCIÓN DE LAS ETAPAS DE FUNCIONAMIENTO.

## **CAPITULO V**

### **DISEÑO Y EVALUACIÓN ECONÓMICA EN EL SISTEMA DE TRATAMIENTO CONVENCIONAL**

- 5.1 GENERALIDADES
  - 5.1.1 PREVENCIÓN
- 5.2 CONSIDERACIONES PRELIMINARES DE DISEÑO.
  - 5.2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS EFLUENTES.
- 5.3 SELECCIÓN DEL MÉTODO DE TRATAMIENTO.
- 5.4 PLANTA DE TRATAMIENTO CONVENCIONAL.
  - 5.4.1 ELIMINACIÓN DE CIANUROS CON  $\text{NaClO}$ .
  - 5.4.2 REDUCCIÓN DEL ÁCIDO CRÓMICO CON  $\text{NaHSO}_3$ .
  - 5.4.3 NEUTRALIZACIÓN / PRECIPITACIÓN.
  - 5.4.4 CLARIFICACIÓN.
  - 5.4.5 DESHIDRATACIÓN DE FANGOS.
- 5.5 COSTO DE INVERSIÓN.
- 5.6 COSTOS DE OPERACIÓN.
  - 5.6.1 COSTO DE REACTIVOS.
  - 5.6.2 COSTO DE ELIMINACIÓN DE LODOS.
  - 5.6.3 COSTO TOTAL DE OPERACIÓN.

ANEXO

### **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.**

### **BIBLIOGRAFIA**

## FIGURAS

- 2.1 Ciclo tecnológico en la industria galvanica.
- 2.2 Esquema general del tratamiento de efluentes en la industria galvanica.
- 3.1 Tiempo para la destrucción de cianatos en  $N_2$  y  $CO_2$  en función del pH.
- 3.2 Potencial de oxidación vs. Cloro añadido.
- 3.3 Oxidación de Cianuros por cloración alcalina en dos etapas.
- 3.4 Esquema de una planta automática para la destrucción de Cianuros por vía electrolítica (CYNOX).
- 3.5 Efecto del exceso de  $SO_2$  (%) y del pH en la cinética de reducción del Cromo (VI)
- 3.6 Unidad de reducción y precipitación del Cromo hexavalente.
- 3.7 Solubilidad de hidróxidos metálicos vs. pH.
- 3.8 Solubilidad de sulfuros metálicos vs. pH.
- 3.9 Eficiencia de extracción vs. concentración del Cloruro ( $Cl^-$ )
- 4.1 Principio del tanque de lavado
- 4.2 Sistemas de enjuague.
- 4.3 Lavado múltiple en contracorriente.
- 4.4 Sistema de recuperación en ciclo cerrado.
- 4.5 Sistema de recuperación en ciclo abierto.
- 4.6 Sistema de recuperación del Cromo con evaporador en ciclo cerrado.
- 4.7 Evaporador con bomba de calor y vacío.
- 4.8 Sistema de recuperación de ácido crómico por intercambio iónico.
- 4.9 Aplicación de ósmosis inversa con evaporador.
- 4.10 Aplicación de ósmosis inversa sin evaporador.
- 4.11 Módulo de membrana plana tipo filtro prensa.
- 4.12 Módulo para ósmosis inversa tipo película mixta enrollada.
- 4.13 Módulo para ósmosis inversa tipo fibras capilares PERMASEP (Du Pont).
- 4.14 Purificación de las aguas residuales - esquema de sedimentación con módulos de microfiltración por flujo tangencial.
- 4.15 Purificación de los baños de lavado y desengrase: esquema de planta con módulos de micro filtración por flujo tangencial.

- 4.16 Esquema de la celda para la electrodiálisis
- 4.17 Sistema de recuperación del Níquel por electrodiálisis.
- 4.18 Proceso integrado para el tratamiento de las aguas del lavado galvánico.
- 4.19 Pretratamiento de la solución de alimentación de la planta de ósmosis inversa.
- 4.20 Esquema del proceso para la recuperación del Cobre y Níquel usando la celda con membrana iónico selectiva.
- 4.21 Tratamiento de las aguas de enjuague por intercambio iónico en circuito cerrado.
- 5.1 Diagrama de flujo instrumentado para el tratamiento de efluentes galvánicos.
- 5.2 Costo de inversión para las unidades de oxidación de Cianuro (Unidades Batch).
- 5.3 Costo de inversión para las unidades de reducción del Cromo (Unidades Batch).
- 5.4 Costo de inversión para unidades de neutralización/precipitación en flujo continuo.
- 5.5 Costo de inversión para unidades de floculación/clarificación de flujo continuo.
- 5.6 Costo de inversión para unidades de almacenamiento de lodos.
- 5.7 Costo para equipos filtro-prensa.
- 5.8 Diagrama de flujo modelo del tratamiento convencional.
- 5.9 Consumo y factores de costo de reactivos en el tratamiento convencional.
- 5.10 Generación de sólidos y factores de costo de eliminación.
- 5.11 Consumo y generación de sólidos-factores de costo usando  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .
- 5.12 Distribución de Planta - Tratamiento de Efluentes Galvánicos.

## TABLAS

- 1.1 Distribución de los elementos en los mares y las aguas continentales, concentraciones máximas admisibles en las aguas potables y de descarga.
- 1.2 Requisitos cualitativos para aguas potables.
- 1.3 Límites de tolerancia de los elementos microcontaminantes para aguas de irrigación.
- 1.4 Valores de algunos parámetros de contaminación de las aguas en condiciones naturales y como límites máximos de riesgo (techo).
- 1.5 Niveles de seguridad y factores de aplicación para metales en relación a la conservación de la vida acuática.
- 1.6 Límites permisibles para aguas residuales urbanas e industriales en Europa - Italia.
- 1.7 Límites de sustancias potencialmente peligrosas en mg/l (Ley General de Aguas del 11-03-83) - Perú.
- 1.8 Descargas industriales para ingresar a los colectores públicos.
- 2.1 Fuentes de contaminación en la industria de los recubrimientos metálicos y tratamientos sugeridos.
- 2.2 Finalidad de las fases del ciclo galvánico y composición relativa de los baños.
- 2.3 Algunas propiedades HCN.
- 2.4 Cuadros clínicos por intoxicación de Cianuros.
- 2.5 Diferencias del comportamiento metabólico y toxicológico del Cr (III) y Cr (VI)
- 2.6 Efectos tóxicos observados en trabajadores expuestos a Cromatos.
- 2.7 Niveles de exposición y algunos datos de Toxicidad de los metales en el hombre y los animales.
- 2.8 Efectos Tóxicos agudos por la exposición al Cadmio.
- 2.9 Efectos crónicos debidos a la exposición al Cadmio.
- 2.10 Efectos tóxicos debido a la exposición de los compuestos del Níquel.
- 2.11 Efectos tóxicos debido a la exposición a los compuestos del Cobre.
- 2.12 Efectos tóxicos debido a la exposición del Zinc.
- 2.13 Sustancias cancerígenas usadas en galvanica.

- 2.14 Valores máximos permisibles (MAC) en los ambientes de trabajo.
- 2.15 Clasificación de efluentes galvánicos según el tipo de desechos.
- 2.16 Tratamiento de efluentes galvánicos según el tipo de desechos.
- 2.17 Máximas concentraciones para las plantas de tratamiento biológico (10).
- 2.18 Efecto de intoxicación de los lodos en tratamiento el anaerobio.
- 2.19 Aplicabilidad de las tecnologías de tratamiento de efluentes galvánicos.
- 3.1 Velocidad de reacción en función del pH.
- 3.2 Potenciales Redox para la oxidación de cianuros (pH = 8,5, concentración 1μM)
- 3.3 Tiempos de descomposición electrolítica para soluciones concentradas de Cianuro.
- 3.4 Resumen del tratamiento de Cianuros.
- 3.5 Reactivos usados y lodos producidos en la reducción del Cromo.
- 3.6 Valores del pKs a temperatura ambiente para hidróxidos y sulfuros metálicos.
- 3.7 Coeficientes de actividad  $f$  para fuerzas iónicas diferentes.
- 3.8 Constantes de estabilidad de los complejos metálicos más comunes.
- 3.9 Requerimiento teórico de reactivos (kg) para la precipitación de 100 kg de metal iónico.
- 4.1 Resumen de la aplicabilidad de las tecnologías de recuperación.
- 4.2 Resinas más usadas en galvanotecnia.
- 4.3 Coeficiente de selectividad de una resina estirénica catiónica fuerte (8%) relativos al litio.
- 4.4 Coeficiente de selectividad de resinas estirénicas aniónicas fuertes respecto al Anión OH<sup>-</sup>
- 4.5 Tipos de membrana-aplicaciones.
- 4.6 Porcentaje de rechazo de membranas celulósicas y no celulósicas frente a algunas sustancias
- 4.7 Parámetros de operación para la ósmosis inversa.
- 4.8 Concentración de iones metálicos en la alimentación y filtrado usando la microfiltración a flujo tangencial.
- 4.9 Comparación de las tecnologías de regeneración.
- 4.10 Condiciones óptimas de proceso para la recuperación de Níquel y Cobre.

- 5.1 Rangos de concentración en los efluentes de descarga.
- 5.2 Costo de inversión - tratamiento convencional.
- 5.3 Costos base para la evaluación de los costos de operación.
- 5.4 Precio de reactivos para el tratamiento.
- 5.5 Costos de reactivos y eliminación de sólidos en el tratamiento convencional.

## INTRODUCCIÓN

La lógica productiva de los principales sectores industriales ha sido influenciada en los últimos años por nuevos problemas socioeconómicos, como el ahorro de materia prima y energía, sobre todo la tutela del medio ambiente como patrimonio deteriorable. Es así que algunas industrias del sector siderúrgico y la metalurgia han sido señaladas como responsables de daños al ambiente, en particular la industria galvánica, como la fuente de los residuos más tóxicos.

La mayor parte de los metales que salen del ciclo galvánico terminan en los efluentes o en las descargas, la relación entre la cantidad de metal depositado y metal empleado en el ciclo de un tratamiento protectorio, está en el orden de 0,8 para los metales más comunes ( zinc y cobre ). Estos valores indican las posibilidades de recuperación de los baños exhaustos y de las aguas de enjuague, evitando al mismo tiempo las descargas contaminantes al medio ambiente.

En el Perú, estudios realizados por el Ministerio de Salud (DIGESA) han demostrado que el río Rimac, el mayor receptor hídrico de las descargas de Lima, se encuentran altas concentraciones de metales pesados, superando los niveles permisibles internacionales. El problema es evidente puesto que en nuestro medio, no se hace tratamiento de efluentes industriales a pesar de estar normado. Sin temor a equivocarse se puede deducir que todas las industrias de sector poseen concentraciones de metales pesados y cianuros superiores a los niveles permisibles.

En el presente trabajo, con la finalidad de dar inicio a la solución de los problemas de contaminación creados por la industria galvánica, se ha trazado los siguientes objetivos:



- Plantear el problema del tratamiento de efluentes en la industria galvánica, que por usar sustancias tóxicas de carácter letal, representan un potencial muy peligroso para la salud humana y el medio ambiente.
- Iniciar con la contribución del desarrollo de tecnologías adaptas para el tratamiento e inocuización de desechos de esta rama de la industria.
- Dar a conocer el manejo y las técnicas galvánicos, para la minimización de desechos producidos, y su vez contribuir al desarrollo de modelos y la aplicación del tratamiento convencional.

La cantidad de efluentes producidos y la concentración de contaminantes que acompañan, está estrechamente relacionada con las técnicas galvánicas empleadas en los ciclos de trabajo de una planta galvánica. Por tanto la preservación de la vida y del medio ambiente comienza con el trabajo racional y conciente de la misma galvánica.

## RESUMEN

En el presente trabajo se ha pretendido aportar una introducción de lo que significa el tratamiento de los efluentes en la industria galvánica. Se ha organizado de la siguiente manera.

En el primer capítulo se intenta dar a conocer el significado de contaminación de las aguas, y los problemas concernientes a la preservación de la vida acuática, que viene a ser un buen índice del grado de contaminación en que un receptor hídrico podría estar involucrado. Dado que en galvánica se trabaja con metales, el conocimiento de las concentraciones y la circulación de los metales en las aguas naturales es importante para comprender mejor los niveles de contaminación que estos podrían causar a través de la industria de los recubrimientos. Se muestran los límites de aceptabilidad para aguas de descarga y algunos usos específicos, normados en Europa, como modelo dado que en nuestro país no existen normativas al respecto.

En el segundo capítulo se muestra la importancia de la industria galvánica, como los ciclos de trabajo, tipos de recubrimientos metálicos en general, aplicaciones y sobre todo la generación de efluentes tóxicos, dando a conocer las sustancias empleadas, como responsables de las mayores descargas con alto riesgo como ha sido atribuido por Organismos internacionales especializados. Se muestran al mismo tiempo la esencialidad de algunos metales para ciertos procesos biológicos, y desgraciadamente los efectos tóxicos para el hombre debido a la sobreexposición por vía alimenticia o en ambientes de trabajo. Se muestran los límites de exposición admisibles en el ambiente ocupacional, sin dejar de mencionar el carácter tóxico a parte de los metales, de los cianuros y cromatos, sustancias muy usadas en galvánica.

Por otra parte se muestra la clasificación necesaria de las corrientes segregadas, y el tratamiento general que se hace según los contaminantes galvánicos, se menciona

un gran número de tecnologías existentes y su aplicabilidad, comentando brevemente sobre el tratamiento de los efluentes en el Perú y en otros países.

El capítulo 3 está dedicado al desarrollo de las tecnologías para el tratamiento de los cianuros, cromatos y metales pesados, que viene a ser prácticamente el 100 % de los residuos generados en la industria galvánica. Se mencionan diversos métodos, de los más clásicos a aquellos costosos tratamientos según las particularidades de cada efluente, como por ej. la concentración de cianuros a tratar, variable muy importante en algunos efluentes para la aplicabilidad y validez del método estudiado.

En base a la tendencia mundial de la regeneración de residuos en los ciclos productivos, la industria galvánica no puede dejar de lado, añadido al uso de sustancias muy tóxicas, ésta ha sido una de las primeras en desarrollar tecnologías de regeneración y reciclaje de las soluciones empleadas y del agua, por tanto se ha dedicado el capítulo 4 al estudio y exposición de dichas tecnologías, como son el uso de resinas de intercambio, las tecnologías de membrana a parte de clásicos métodos como la evaporación, demostrando ser ésta última la más eficiente pero la más costosa. Para la aplicabilidad de estas tecnologías se ha expuesto al inicio del capítulo la optimización de la utilización del agua, es decir la minimización con el uso del lavado múltiple en contracorriente.

Por último el capítulo 5, se ha dedicado a la evaluación de los costos de inversión y de operación en el tratamiento de efluentes en una planta convencional, es decir la oxidación de cianuros, reducción de cromatos, precipitación de metales por neutralización con hidróxidos, seguida por la sedimentación y deshidratación de los sólidos producidos. Cabe hacer mención que el modelo empleado, es aplicable a cualquier planta galvánica existente, siempre que se realice la caracterización de sus efluentes producidos.

# **CAPÍTULO I**

## **CONTAMINACIÓN DE LAS AGUAS**

### **1.1 GENERALIDADES**

Las aguas de descarga urbana e industrial contienen los residuos de las numerosas sustancias utilizadas por el hombre para su alimentación, para la actividad cotidiana y para los procesos productivos, sustancias que alteran la calidad de los receptores hídricos, produciendo el fenómeno llamado contaminación de las aguas.

La necesidad de controlar la calidad del agua y de evitar su deterioro viene en primer lugar, de la necesidad de consentir la utilización de las mismas aguas para varias finalidades del hombre. Cada uso del agua esta caracterizada por una exigencia cuantitativa y cualitativa, una cantidad de agua que no puede ser empleada para cierto fin por su insuficiente calidad se llama agua contaminada.

El término “contaminada” no debe tomarse en sentido absoluto, ya que se hace siempre con referencia al uso que se le podría dar al agua si sus características cualitativas lo permitieran. En consecuencia es necesario establecer con el máximo cuidado las exigencias cualitativas de cada uso del agua, individuar las modalidades de medida, y establecer de que manera dicha calidad puede ser modificada para satisfacer requerimientos específicos. Existen diversos grados o niveles de contaminación de la aguas que a continuación se exponen.

### 1.1.1 NIVELES DE CONTAMINACIÓN

**Primer nivel.-** Consiste sobre todo en una modificación de la calidad del agua unida a causas naturales invariables, el agua de las precipitaciones en contacto con el suelo, toma en solución y en suspensión sustancias de origen mineral y biológico, muchas de las cuales de igual naturaleza de aquellas consideradas en la categoría de contaminantes, las cuales producen la llamada contaminación natural, normalmente dentro de ciertos límites tales de consentir el empleo de las aguas casi para todos los fines con un tratamiento simple y poco costoso. Sólo para fines más exigentes como para el consumo humano se pueden usar tratamientos de mayor cuidado.

**Segundo nivel.-** Un nivel de contaminación inmediatamente superior es aquel que corresponde al aporte de sustancias del exterior por causas no naturales, en cantidad no superior a la capacidad de autodepuración de las aguas de recepción. La autodepuración viene a ser una defensa que puede actuar con procesos de oxidación bioquímica, gracias a la intervención de microorganismos demolidores que, utilizando oxígeno disuelto, atacan las sustancias orgánicas, transformando en productos minerales simples como agua, dióxido de carbono, sulfatos, etc. Otra defensa del receptor hídrico puede ser a través de la dilución, dependiendo de la naturaleza y capacidad del cuerpo receptor. Sea mediante la biodegradación o por la dilución, las concentraciones de las sustancias contaminantes pueden ser mantenidas dentro de ciertos niveles tolerables sin perjuicio de todas las formas de vida del cuerpo hídrico.

**Tercer nivel.-** Cuando el aporte de sustancias contaminantes supera la capacidad asimilativa del cuerpo receptor o cuando las sustancias tóxicas inhiben la acción mineralizadora de los microorganismos se llega al tercer nivel de contaminación (el más grave), con resultados que comprometen numerosos usos del agua y se manifiestan con evidencia los efectos. Sobre todo las características naturales se modifican, material suspendido y sustancias colorantes cambian el aspecto del agua y obstaculizan la reoxigenación, las sustancias orgánicas consumen oxígeno de las aguas, determinando desarrollos anormales de bacterias y deprimiendo a cambio, la vida de los

peces y organismos unicelulares; algunas sustancias ejecutan una acción tóxica de diversos grados de gravedad hacia ciertas especies animales y vegetales; elementos nutritivos como el nitrógeno y fósforo determinan un desarrollo anormal de vegetación, sobre todo algas. El resultado es un profundo cambio en las características del cuerpo hídrico receptor, del cual son alterados o eliminados importantes componentes animales y vegetales, el agua pierde su función de calidad como fuente, además pierde la función embellecedora y recreativa del ambiente; el posible empleo resulta costoso por la necesidad de remover las sustancias indeseables y se convierte imposible cuando los costos de remoción no son económicamente factibles.

## **1.2 NORMAS DE CONTROL**

Para evitar los efectos de la contaminación de las aguas, es necesario controlar el nivel de sustancias contaminantes, a través de cambios en nuestros hábitos de vida, y sobre todo cambios en los procesos industriales, disminuyendo así la generación de la cantidad de sustancias contaminantes. Sin embargo cuando no es posible por razones tecnológicas los cambios en procesos industriales ocurre al menos por ahora, depurar dichas sustancias contaminantes, lo que a su vez implica la adopción de un sistema de tratamiento de efluentes.

La disminución de la generación de contaminantes, tiene que ver directamente con la fuente misma, se puede hacer disminuyendo el uso muy difundido, como detergentes, desinfectantes, o renunciando a usar el agua como medio de eliminación de ciertos desechos sólidos o líquidos como son muchos de los residuos en los procesos productivos, sobre éstos optando por reciclos internos tanto de aumentar la eficiencia de utilización de la materia prima, reduciendo así los subproductos y residuos.

Este orientamiento conforme a la tendencia general de optar procesos ecológico-compatibles, o sea tales de minimizar las corrientes contaminantes y optimizar el uso de los recursos, es sin duda al menos teóricamente preferible respecto a optar procesos basados en la remoción de contaminantes por vía física, química o biológica.

La realidad actual, y sobre todo la realidad peruana está todavía distante respecto al cambio de los hábitos de vida, y los cambios en los sistemas productivos, por tanto el recurso de adoptar un sistema de depuración; quedará por ahora y por un buen tiempo como el principal método sobre el cual imponer una política eficaz de saneamiento y control de la calidad del agua. Esto es de marcada importancia en nuestro medio ya que como se sabe en el Perú no se hace tratamiento de efluentes a pesar de estar normado, al menos, en Lima con la acumulación de desechos se debería cumplir con el tratamiento, en la medida de las posibilidades económicas, o en todo caso implantar una política gradual de imposición en un periodo de varios años como lo hicieron otros países.

En el Perú, hoy se siente hablar sobre la competitividad de las empresas, no solamente en el nuestro medio sino también en el mercado mundial, ahora se sabe que también en el futuro tendrán que ser competitivas en lo que concierne a la naturaleza y la preservación del ambiente como lo demuestran los postulados o principios de las modernas normas ISO 14000. Estas normas no tienen carácter obligatorio ni definen parámetros específicos, sino enmarcan una serie de principios globales para promover un verdadero equilibrio entre la protección del medio ambiente y el desarrollo del comercio internacional.

### **1.3 ORIGEN, DISTRIBUCIÓN Y CIRCULACIÓN DE LOS METALES TÓXICOS EN LAS AGUAS NATURALES.**

El conocimiento de la manera en que los elementos naturales circulan en las aguas naturales es de importancia para poder predecir y conocer los mecanismos con los cuales los elementos se transfieren a través de algunas vías críticas, como la cadena alimenticia, de las cuales depende la exposición diaria del hombre a varios elementos y por tanto el impacto toxicológico. Para una mejor comprensión es necesario definir la movilidad geoquímica de cada elemento, o sea la medida de la tendencia que tienen los elementos de pasar a las aguas naturales y permanecer en forma estable. Un parámetro de base para establecer el grado de movilidad geoquímica de los elementos



es el conocimiento de sus concentraciones en las aguas continentales (ríos, lagos, aguas subterráneas) en función de sus abundancias en la litosfera y en los océanos que corresponde a la casi la totalidad de la entera hidrosfera.

En la Tabla 1.1 se presenta para cada elemento las concentraciones medias de algunos elementos en trazas en la corteza terrestre, en las aguas continentales y oceánicas, se ha incluido también los límites máximos admisibles para las aguas potables y las aguas de descarga, y el grado de movilidad geoquímica. Los valores mostrados se refieren a las aguas naturales, sin considerar los procesos de contaminación. El valor de la relación entre la concentración media en la hidrosfera y la litosfera, viene a ser una primera aproximación de la movilidad geoquímica de cada elemento.

Se puede comentar algunas observaciones; elementos como el Fe y Al, abundantes en la litosfera se encuentran en los mismos niveles de concentración en las aguas continentales de aquellos elementos con mucha menor abundancia en la litosfera. El Na al contrario presenta menores concentraciones que el Fe y Al en la litosfera, se encuentra en mayor concentración en las aguas marinas. Esta observación demuestra que los elementos se comportan de manera diversa del punto de vista de la movilidad geoquímica. Otra observación, concierne a que algunos elementos presentan tenores medios en las aguas dulces significativamente superiores a las aguas oceánicas, y otros elementos se comportan en manera opuesta. Esta última observación, ayuda a comprender mejor el significado de la movilidad geoquímica, porque en las aguas dulces subsisten 2 procesos de equilibrio dinámico, por un lado, los procesos de disolución de los elementos minerales que constituyen las rocas, los suelos, los sedimentos fluviales, las partículas en suspensión que tienden a enriquecer las aguas naturales; y por otro lado los procesos de precipitación, coprecipitación y absorbimiento que tienden a fijar en las fases sólidas los elementos presentes en solución.

En las aguas marinas los procesos fundamentales son diferentes, por un lado el continuo aporte de los elementos en solución de parte de los ríos y la evaporación de las



aguas marinas tenderían a concentrar indefinidamente elementos que forman compuestos muy solubles, mientras por otro lado los procesos de precipitación, coprecipitación y absorción de los productos de decaimiento de la biosfera y de productos arcillosos, tienden a disminuir las concentraciones de los elementos en las aguas.

Los procesos naturales son realmente de mayor complejidad de cuanto se ha intentado resumir, sin embargo se pueden hacer conclusiones de carácter general. Una elevada movilidad geoquímica es caracterizada por un aumento significativo del contenido de las aguas continentales a las aguas oceánicas, es el ej. del B y Na que representan los elementos más móviles. Una movilidad geoquímica baja significa una disminución del contenido, pasando de las aguas dulces a las aguas marinas, es este el caso de casi la totalidad de los elementos tomados en consideración, como el Cr y Pb.

#### **1.4 AGENTES CONTAMINANTES DE CONSIDERAR CON PRIORIDAD**

Se debe tener presente que las exigencias cualitativas de un determinado uso pueden cambiar a medida que se establezcan nuevos conocimientos, y sobre todo que la calidad de las aguas disponibles en el futuro será una consecuencia del progreso tecnológico y de las transformaciones de la vida del hombre.

Se disponen de algunos términos de referencia para los usos más comunes, individuando apropiados parámetros que pueden ser de naturaleza física, química y biológica. Para cada uno de estos parámetros generalmente deben definirse el modo de cuantificarlo (método), con un respectivo rango de variabilidad.

Los usos del agua tomados en consideración para este fin exigen especificar valores mínimos y máximos para cada parámetro "límites de aceptabilidad" que deben verificarse en el agua a utilizar. En las Tablas 1.2 y 1.3 se reportan algunos valores para los usos más comunes del agua. Se han tomado valores de referencia utilizados en la CE Italia (1) (2).

**TABLA 1.1. DISTRIBUCIÓN DE LOS ELEMENTOS EN LOS MARES Y LAS AGUAS CONTINENTALES, CONCENTRACIONES MÁXIMAS ADMISIBLES EN LAS AGUAS POTABLES Y DE DESCARGA (3) (4)**

Elementos	Litosfera mg/l	Aguas Oceánicas µg/l	Aguas Dulces µg/l	Concentración Máxima Admisible µg/l		Movilidad Geoquímica
				Agua Potable	Agua de Desecho	
Al	82000		5-50			Muy baja
Ag	0,07	0,003	0,01-0,1	10		Poco elevada
Ba	430	15	50-100		20000	Muy baja
Cd	0,2	0,05	0,01-0,3	5	20	Baja
Cr	100	0,05	0,1-10	50	2000 Cr (III)	Muy baja
					200 Cr (VI)	Elevada
Cu	50	0,1	0,1-0,5	50	400	Baja
Fe	56000	0,06	1-50	100	2000	Baja
Hg	0,08	0,001	0,01-0,1	1	5	Muy baja
Na	24000	10,5.10 <sup>6</sup>	1000-50000			Muy elevada
Ni	75	0,3	0,1-5	50	200	Poco elevada
Pb	15	0,002	1	50		Baja
Sb	0,2	0,14	0,05-0,5	10	30	Poco elevada
Se	0,5	0,1	0,01-0,3	10		Limitada
Zn	70	0,1	1-5	100		Poco elevada

TABLA 1.2 REQUISITOS CUALITATIVOS PARA AGUAS POTABLES

CARACTERÍSTICAS ORGANOLÉPTICAS: LÍMITES ADMISIBLES DE ALGUNAS SUSTANCIAS PARA EVITAR OLORES Y SABORES MOLESTOS		
SUSTANCIAS	mg / l	
Petróleo crudo	0,1-0,5	
Petróleo refinado	1,0-2,0	
Kerosene	0,082	
Gasolina comercial	0,005	
Grasa lubricante	0,22-0,5	
Aceite combustible	0,3-0,6	
Aceite lubricante	0,5-0,55	
SUSTANCIAS TÓXICAS		
Arsénico	0,05	
Cadmio	0,01	
Cianuro	0,05	
Mercurio	0,001	
Plomo	0,1	
Selenio	0,01	
SUSTANCIAS PARTICULARES QUE INFLUYEN EN LA POTABILIZACIÓN DEL AGUA		
	Valores deseados mg / l	Valores admisibles mg / l
Sólidos totales	500	1500
pH	6,0-8,5	6,5-9,2
Detergentes aniónicos	0,2	1,0
Aceites minerales	0,01	0,3
Fenoles	0,001	0,002
Calcio	75,0	200
Cloruros	200	600
Cobre	0,005	1,5
Fierro	0,1	1,0
Magnesio	30,0	150
Manganeso	0,005	0,5
Sulfatos	200	400
Zinc	5,0	15,0
Color	5,0*	50,0
Olor	límite subjetivo	
Sabor	límite subjetivo	
Turbiedad	5**	25,0

\* Unidades Colorimétricas

\*\* Unidades Turbidimétricas

**TABLA 1.3 LÍMITES DE TOLERANCIA DE LOS ELEMENTOS  
MICROCONTAMINANTES PARA AGUAS DE IRRIGACIÓN**

Elementos	Para aguas con uso continuo para todos los terrenos mg/l	Para usos breves por menos de 20 días mg/l
Aluminio	1,0	20,0
Arsénico	1,0	10,0
Berilio	1,5	1,0
Boro	0,75	2,0
Cadmio	0,005	0,05
Cobre	0,2	5,0
Cromo	5,0	20,0
Cobalto	0,2	10,0
Litio	5,0	5,0
Manganeso	2,0	20,0
Molibdeno	0,005	0,05
Níquel	0,5	2,0
Plomo	5,0	20,0
Selenio	0,05	0,05
Vanadio	10,0	10,0
Zinc	5,0	10,0

### 1.5 NIVELES DE SEGURIDAD PARA LA PRESERVACIÓN DE LA VIDA ACUÁTICA

Una situación muy particular es aquella impuesta por la necesidad del mantenimiento de la vida acuática que impone la exigencia de cantidad y calidad en las redes hídricas, por tanto ésta también se considera un tipo de uso. Esta situación es de vital importancia pues en el contexto general de la preservación del ambiente tiene una estrecha relación con toda la sucesión de organismos cada vez más complejos, unidos entre sí por mecanismos como la cadena alimenticia que terminan en el hombre, como se supone, es el organismo al extremo de la cadena, el más perfecto.

La importancia del agua para el mantenimiento de la vida acuática es por tanto fundamental y tiene como objetivo final el mantenimiento de las condiciones de la

vida del hombre, o como algunos ya califican en términos más catastróficos, la misma sobrevivencia de la especie humana. En la vida acuática, formada por componentes animales y vegetales, influyen todos los parámetros de calidad que deben ser fijados. Algunas sustancias como compuestos orgánicos y ciertos iones metálicos, actúan con concentraciones bajísimas ( se llaman a veces microcontaminantes ), con mecanismos de naturaleza bioquímica que son todavía no muy comprendidos en la actualidad.

Para estudiar estos fenómenos se hace uso de particulares especies animales y vegetales, comunes a los cuerpos hídricos de proteger (indicadores biológicos) que son expuestas en concentraciones crecientes de la sustancia experimentada. Se encuentra así para cada especie examinada las condiciones naturales, o sea aquella concentración que se puede encontrar naturalmente y que se considera óptima para el mantenimiento de la especie, y la concentración límite de umbral o techo, es decir el valor máximo al cual, a mayores concentraciones comienzan a manifestarse alteraciones vitales de la especie. Para una mejor comprensión es necesario definir algunos términos.

**Niveles o valores de seguridad.-** Esta coincide con la concentración a la cual, inclusive en presencia de fluctuaciones relativamente amplias de la relación exposición / concentración no es previsible algún efecto nocivo, o reversible debido a una toxicidad directa y de bioacumulación.

**Concentración límite de riesgo (techo).-** Es la concentración límite a la cual los componentes de la comunidad acuática aún no presentando desviaciones normales del comportamiento, se encuentran en una situación crítica respecto a los efectos tóxicos directos que pueden verificarse.

**Factores de aplicación.-** Para la evaluación de las concentraciones de riesgo en general se reducen las concentraciones “efectivas” aplicando factores arbitrarios en función de la característica de la sustancia en examen ( varían de 0,0005 a 0,75 ). Estos factores de aplicación o de reducción se multiplican por la concentración que en

un tiempo de 96 horas resulta letal para el 50% de los organismos en examen (96hLD50).

**TABLA 1.4 VALORES DE ALGUNOS PARÁMETROS DE CONTAMINACIÓN DE LAS AGUAS EN CONDICIONES NATURALES Y COMO LÍMITES MÁXIMOS DE RIESGO (TECHO)**

	Parámetro	Unidad de Medida	Condición Natural	Límites máximos de riesgo (techo)
1	Concentración Hidrogeniones	pH	6,5 - 9,5	6 - 9
2	Temperatura	°C	0 - 30	+10 respecto a la temp. Local
3	Color			No precisable
4	Olor			No precisable
5	Material Sólido			No precisable
6	Material Sedimentable			No precisable
7	Material en Suspensión	mg/l	80 (Valor medio)	100
8	BOD <sub>5</sub>	mg/l		10
9	COD	mg/l	3	40
11	Cianuros libres	mg/l	5	0,1
12	Cloro libre	mg/l	Ausente	0,05
13	Sulfuros	mg/l	Ausente	0,2
14	Sulfitos	mg/l	0,00	No precisable
15	Sulfatos	mg/l	Ausente	No precisable
16	Cloruros	mg/l	1 - 100	No precisable
17	Fluoruros	mg/l	1 - 20	1,5
18	Fosfatos	mg/l	0,0	0,25
19	Amoniaco	mg/l	0,0 - 0,1	1
20	Grasas y aceites animales vegetales	mg/l	0,0 - 0,1 Ausente	No precisable
21	Aceites minerales	mg/l		No precisable
22	Fenoles	mg/l	0,00	0,1
23	Aldehídos	mg/l	Ausente	Imprecisable
24	Solventes orgánicos	mg/l	Ausente	Imprecisable
25	Tensoactivos	mg/l	Ausente	1,0
26	Pesticidas	mg/l	Ausente	0,005 (cloro) 0,05 (fósforo)

**Nota :** 0,00 .... etc. indica que no se ha podido encontrar un valor significativo a causa de la falta de apropiadas técnicas de medida.



**TABLA 1.5 NIVELES DE SEGURIDAD Y FACTORES DE APLICACIÓN PARA METALES EN RELACIÓN A LA CONSERVACIÓN DE LA VIDA ACUÁTICA (49) (50) (51)**

Elementos	Niveles de seguridad (mg/l) o factores de aplicación (f) relativos a 96 hLD50		Observaciones
	Agua Dulce	Agua Marina	
Ag	0,0001-0,00025 (AFS) <sup>a</sup>	0,0002 (EPA)	<sup>a</sup> Dependencia con la dureza del agua.
As	0,01 (NAS)	0,01 (NAS)	0,05 y 0,1 (EPA) respectivamente para aguas de acueductos e irrigación.
Ba	1 (EPA) <sup>b</sup>	0,5 (NAS)	<sup>b</sup> Limitadamente para aguas de alimentación humana.
Cd	0,0004 - 0,012 (EPA) <sup>c</sup>	0,005 (EPA) ; 0,003 (NAS)	<sup>c</sup> Dependencia con la dureza del agua y sensibilidad de los organismos.
Cr (III)	0,1 (EPA); 0,1 (AFS)	0,1 (EPA) ; 0,05 (AFS)	
Cr (VI)	0,1 (EPA); 0,025 (AFS)	0,1 (EPA) ; 0,025 (AFS)	
Cu	0,001 - 0,112 (EIFAC) <sup>d</sup>	f = 0,1 (EPA) ; 0,01 (NAS)	<sup>d</sup> Dependencia con la dureza del agua.
Fe	1 (EPA) <sup>e</sup>	0,05 (NAS)	<sup>e</sup> (AFS) y (NAS) no indican valores alternativos.
Hg	0,00005 (EPA) <sup>f</sup>	0,0001 (EPA) <sup>f</sup>	<sup>f</sup> Referidas al mercurio total (inorgánico + orgánico).
Ni	f = 0,01 (EPA) <sup>g</sup>	0,002 (NAS)	<sup>g</sup> Incompatibilidad con el (AFS).
Pb	0,04 - 0,1 (AFS) <sup>h</sup>	0,05 (NAS)	<sup>h</sup> Dependencia con la dureza del agua.
Se	f = 0,001 - 0,01 (AFS-EPA)	0,005 (NAS)	
Zn	0,03 - 2 (EIFAC) <sup>i</sup>	0,05 (AFS)	<sup>i</sup> Dependencia con la dureza del agua.

EPA = Environmental Protection Agency, AFS = American Fisheries Society, NAS = National Academy of Science,

EIFAC = European Inland Fisheries Advisory Commission.

## 1.6 LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES EN LAS AGUAS RESIDUALES.

La finalidad depurativa de las sustancias, es obtener un efluente cuyas características sean aceptables, sin ocasionar daños a todas las formas la vida del ambiente donde es finalmente descargado, o dar algunos usos previstos al cuerpo hídrico receptor, por ejemplo, la utilización para fines de las actividades humanas.

Aparentemente, la fijación de límites permisibles denota ser un problema simple, realmente los límites dependerán de muchos factores porque no se puede saber exactamente cuando las características de un agua residual depurada sean aceptables. La determinación de estos límites, solamente se puede obtener de un examen profundo de una particular situación local. Esto exige un estudio multidisciplinario físico, químico y biológico de las características del cuerpo hídrico receptor visto como un sistema unitario en toda la trayectoria que contribuya en el ciclo del agua.

Esto quiere decir que la adopción de los límites permisibles no se puede generalizar, serán características propias de una zona y en un momento dado, pues podrían variar por ejemplo, cuando exista una nueva descarga residual al mismo receptor pero en punto diferente, ésta generalmente varía cuando se incrementa la población y las actividades productivas del hombre, ocasionando mayor complejidad del problema.

Bajo este criterio se adopta por ejemplo, en Inglaterra donde son particularmente restrictivos los límites permisibles de las descargas en zonas hídricas donde se tutela al máximo la vida acuática (truchas y salmones), mientras en zonas bajas los límites permisibles pueden ser menos severos, por ejemplo, cuando los usos de dichas aguas sean para uso industrial o de navegación. Esta adopción es la más racional, en cuanto considera y fija los límites según las características del efluente en forma particular, que inducen a realizar el proceso depurativo solo hasta donde es efectivamente necesario.



La aplicación práctica de estos principios es compleja, requiere una gestión muy cuidadosa de estructuras técnicas altamente calificadas que cuente con instrumentos operativos capaces de intervenir, con criterios unitarios en el desarrollo de todo el curso o trayectoria del cuerpo hídrico.

Resumiendo, para la adopción de los límites permisibles, se exige un examen directo caso por caso, del estado o situación real, que puede tener en cuenta una clasificación de las aguas receptoras, adoptando criterios más o menos severos según el grado de pureza que se intenta imponer para la preservación del agua.

En la tabla 1.4 se muestran los límites permisibles para las descargas urbanas e industriales hacia el ambiente vigentes actualmente en Italia, cabe aclarar que los valores no son definitivos, algunos cambios se hacen de acuerdo a las particularidades de la zona de aplicación, como se ha explicado precedentemente. Como regla general, todas las descargas están dentro de estos límites a nivel nacional.

**TABLA 1.6**  
**LIMITES PERMISIBLES PARA AGUAS RESIDUALES URBANAS**  
**E INDUSTRIALES EN EUROPA - ITALIA**

Nº	PARÁMETROS	CONCENTRACION (mg/l)	NOTAS
1	pH	5,5-9,5	El valor del pH del receptor debe estar entre 6,5 y 8,5 en el radio de 50m de la descarga.
2	Temperatura		Para cursos de agua la variación máxima entre las temperaturas de cualquier sección de aguas arriba y aguas abajo del punto de descarga no debe superar 3°C. Para lagos la temperatura no debe superar 30°C y el incremento de temperatura del cuerpo receptor no debe superar en ningún caso 3°C a más de 50 m de distancia del punto de descarga para canales artificiales, el máximo valor medio de la T. del agua de cualquier sección del canal aguas abajo de la descarga no debe superar 35°C, el incremento de T. del cuerpo receptor no debe superar 3°C a más de 1000 m de distancia de la descarga.
3	Color		No perceptible después de dilución 1/20 en un espesor de 10 cm.
4	Olor		No debe causar inconvenientes y molestias de cualquier género.
5	Materiales sólidos	Ausente	Se refiere a objetos de dimensión superior a 1 cm. de cualquier género.
6	Sólidos mg/l sedimentables	0,5	Son medidos en el cono de Imhoff después de 2 horas.
7	Sólidos totales en suspensión mg/l	80	Para sólidos totales en suspensión se miden aquellos que no pasan una membrana filtrante de porosidad de 0,45 $\mu$ .
8	BOD <sub>5</sub> mg/l	40	Para descargas industriales con diferentes características de residuos domésticos, la concentración límite debe ser al menos el 70% del BOD total.
9	COD mg/l	160	El COD se determina con dicromato de potasio después de ebullición de 2 horas.
10	Metales y no metales tóxicos totales (As, Cd, Cr (VI), Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Zn)	3	$C_1/L_1 + C_2/L_2 + C_3/L_3 + \dots + C_n/L_n$ , siempre que el límite fijado para cada elemento no sea superado, la suma de las relaciones entre la concentración en que son presentes y su concentración límite no debe superar el valor de 3 como iones, complejos y en suspensión.
11	Aluminio como Al	1	El límite es referido al elemento en solución como ion, como complejo y en suspensión después de una sedimentación de 2 horas.
12	Arsénico como As	0,5	El límite es referido al elemento en solución como ión, como complejo y en suspensión.

Nº	PARAMETROS	CONCENTRACION mg/l	NOTAS
13	Bario como Ba	20	El limite es referido al elemento en solución como ion, como complejo y en suspensión después de una sedimentación de 2 horas.
14	Cadmio como Cd	0,01	El limite es referido al elemento en solución como ion, como complejo y en suspensión.
15	Cromo (III) como Cr	2	El limite es referido al elemento en solución como ion, como complejo y en suspensión después de una sedimentación de 2 horas.
16	Cromo (VI) como Cr	0,2	El limite es referido al elemento en solución como ion, como complejo y en suspensión.
17	Boro como B	2	El limite es referido al elemento en solución como ion, como complejo y en suspensión después de una sedimentación de 2 horas.
18	Hierro como Fe	2	El limite es referido al elemento en solución como ion, como complejo y en suspensión después de una sedimentación de 2 horas.
19	Manganeso como Mn	2	El limite es referido al elemento en solución como ion, como complejo y en suspensión después de una sedimentación de 2 horas.
20	Mercurio como Hg	0,005	El limite es referido al elemento en solución como ion, como complejo y en suspensión.
21	Niquel como Ni	2	El limite es referido al elemento en solución como ion, como complejo y en suspensión.
22	Plomo como Pb	0,2	El limite es referido al elemento en solución como ion, como complejo y en suspensión.
23	Cobre como Cu	0,1	El limite es referido al elemento en solución como ion, como complejo y en suspensión.
24	Selenio como Se	0,03	El limite es referido al elemento en solución como ion, como complejo y en suspensión.
25	Estaño como Sn	10	El limite es referido al elemento en solución como ion, como complejo y en suspensión después de una sedimentación de 2 horas.
26	Zinc como Zn	0,5	El limite es referido al elemento en solución como ion, como complejo y en suspensión.
27	Cianuros como CN <sup>-</sup>	0,5	
28	Cloro activo como Cl <sub>2</sub>	0,2	
29	Sulfuros como H <sub>2</sub> S	1	
30	Sulfitos como SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1	
31	Sulfatos como SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1000	No se aplica a descargas al mar
32	Cloruros como Cl <sup>-</sup>	1200	No se aplica a descargas al mar
33	Fluoruros como F <sup>-</sup>	6	
34	Fósforo total como P	10	Para lagos se reduce a 0,5 a una distancia aguas arriba de 10 Km de la orilla del lago
35	Amoniaco total como NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	15	Para lagos comprendidos la franja de 10 km de sus costas, el limite para el N total (orgánico + amoniacal + nitroso + nítrico) es 10 mgN/l
36	Nitrógeno nitroso como N	0,6	Para lagos comprendidos la franja de 10 km de sus costas, el limite para el N total (orgánico + amoniacal + nitroso + nítrico) es 10 mgN/l
37	Nitrógeno nítrico	20	Para lagos comprendidos la franja de 10 km de sus

No.	PARÁMETROS	CONCENTRACIÓN mg/l	NOTAS
	como N		costas, el límite para el N total (orgánico + amoniacal + nitroso + nítrico) es 10 mg N/l
38	Grasas y aceites vegetales	20	
39	Aceites minerales	5	
40	Fenoles totales como C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	0,5	
41	Aldehidos como H-CHO	1	
42	Solventes orgánicos aromáticos	0,2	
43	Solventes orgánicos azotados	0,1	
44	Solventes clorados	1	
45	Tensoactivos	2	
46	Pesticidas clorados	0,05	
47	Pesticidas fosforados	0,1	
48	Prueba de toxicidad		La muestra diluida 1/1 con agua standard debe permitir en condiciones de aireación, la sobrevivencia del 50% de los animales usados para la prueba por un período de 24 h, a la temperatura de 15°C .
49	Coliformes totales MNP/100 ml	20000	
50	Coliformes fecales MNP/100 ml	12000	
51	Estreptococos fecales MNP/100 ml	2000	

**NOTA:** Las determinaciones analíticas, deben efectuarse en una muestra promedio tomado en un intervalo de tiempo mínimo de 3 horas. Los métodos de análisis deben ser normalizados.

## 1.7 LEGISLACIÓN PERUANA SOBRE AGUAS Y AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

En el Perú existe la reglamentación de los usos del agua, la conocida Ley de Aguas clasifica varios tipos de aguas según sus usos, dando una tabla de límites permisibles para las variables más importantes incluido los límites de las sustancias potencialmente peligrosas.

En cuanto a la normas sobre aguas industriales, se ha elaborado el Reglamento de Desagües Industriales, en base sobre todo de defender las redes colectoras y los cuerpos hídricos receptores de manera general; reconociendo que no se hacen tratamiento de efluentes y siendo conscientes que en el futuro ciertas zonas lo hagan.

### **1.7.1 LEY GENERAL DE AGUAS . [5]**

La Ley ha tenido modificaciones en 1983, corresponde en el Perú al Reglamento para el control sanitario de la contaminación y polución de los cursos naturales del agua. El Código Sanitario establece que el saneamiento ambiental comprende el control sanitario entre otros aspectos, del aire, ruidos, las aguas, la tierra y los desperdicios, así como el control de productos químicos o físicos dañinos a la salud humana y el medio ambiente.

Los recursos del agua deben ser conservados y preservados, no debiendo ser alterados sus condiciones naturales por causas externas que modifiquen sus propiedades con peligro para la salud pública. El código, además comprende diversas normas sobre la salud en el trabajo, de observancia en los centros laborales. Cabe destacar que esta Ley en el capítulo II sobre la PRESERVACIÓN obliga que cualquier vertimiento de “residuos” debe ser previo tratamiento de acuerdo a lo dispuesto de la Autoridad Sanitaria, sin especificar a que tipo de residuos menciona para una cabal comprensión. Suponiendo que los “residuos” mencionados corresponda, uno de ellos, a los efluentes industriales, se tendría como resultado que en el Perú todas las industrias tratan sus efluentes antes de ser desechados, lo cual como se sabe no corresponde a la verdad.

Por otra parte la Ley de aguas no contempla alguna norma oficial que establezca los límites máximos permisibles para las descargas industriales y urbanas, pero establece una clasificación de los cursos de las aguas de acuerdo a los posibles usos, dando los límites de varios parámetros. En la Tabla 1.7 se muestran los límites



máximos para algunas sustancias potencialmente peligrosas que se consideran tóxicas según la Ley Peruana.

**TABLA 1.7**  
**LIMITES DE SUSTANCIAS POTENCIALMENTE PELIGROSAS EN mg/l**  
**(LEY GENERAL DE AGUAS DEL 11-03-83) - PERÚ**

PARÁMETRO	I	II	III	V	VI
Selenio	0,01	0,01	0,05	0,005	0,01
Mercurio	0,002	0,002	0,01	0,0001	0,0002
PCB	0,001	0,001	0,0001	0,002	0,002
Ésteres	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
Cadmio	0,01	0,01	0,05	0,0002	0,004
Cromo	0,05	0,05	1	0,05	---
Níquel	0,002	0,002	0,001	0,002	---
Cobre	1	1	0,5	0,01	---
Plomo	0,05	0,05	0,1	0,01	0,03
Zinc	5	5	25	0,02	---
Cianuros (CN)	0,2	0,2	0,001	0,005	0,005
Fenoles	0,0005	0,001	0,001	0,001	0,1
Arsénico	0,1	0,1	0,2	0,01	0,05
Nitratos (N)	0,01	0,01	0,1	N.A.	N.A.
Sulfuros	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002
DBO mg/l	5	5	15	10	10
DO mg/l	5	5	3	5	4
Coliformes totales *	8,8	20 000	5 000	1000	20 000
Coliformes fecales *	0	4 000	1 000	200	4000

- I Aguas de abastecimiento doméstico con simple desinfección.  
 II Aguas de abastecimiento doméstico con tratamiento equivalente a procesos combinados de mezcla y coagulación, sedimentación y cloración, aprobados por el Ministerio de Salud.  
 III Aguas para riego de vegetales de consumo crudo y bebida de animales.  
 V Aguas de zonas de pesca de mariscos bivalvos.  
 VI Aguas de zonas de Preservación de Fauna Acuática y Pesca Recreativa o Comercial.  
 \* Límites bacteriológicos expresados en ( NMP/100 ml )

### 1.7.2 REGLAMENTO DE DESAGÜES INDUSTRIALES [6]

Determina las obligaciones de todo establecimiento comercial e industrial ante SEDAPAL y establece que todos los efluentes que se vierten a los colectores públicos deben tener características establecidas en el reglamento.

Se establece que los parámetros en los efluentes de los establecimientos industriales que se vierten en los colectores públicos debe tener características idénticas a los desagües domésticos. Los límites permisibles para las descargas industriales en la red de desagüe doméstico según el Reglamento de Desagües Industriales se muestra en la Tabla 1.8.

**TABLA 1.8 DESCARGAS INDUSTRIALES PARA INGRESAR  
A LOS COLECTORES PÚBLICOS [6]**

PARÁMETROS	LIMITES PERMISIBLES
Temperatura	< 35 °C
DBO	<1000 mg/l
pH	5-8,5
Grasas	<100 mg/l
Sustancias inflamables	<1000 mg/l
Punto de ignición de las sustancias inflamables	> 90 °C
Sólidos sedimentables	< 8,5 mg / l / h

Deberán diseñarse unidades de tratamiento necesarias para cumplir los parámetros establecidos por la presente Reglamentación. Queda prohibido la descarga de desechos sólidos de procedencia industrial, sustancias tóxicas como cianuros, fenoles, arseniatos, iones de metales pesados, altas concentraciones de sulfatos sulfuros y sulfitos.

## **1.8 INDICACIONES PARA UNA RÁPIDA EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DEL AGUA**

Una numerosa cantidad de parámetros son necesarios para la definición completa de las características cualitativas de las aguas, esta marcada complejidad del problema, será resuelto solamente recurriendo a sistemas eficientes de control y con laboratorios de análisis bien equipados, con procedimientos que se deben definir y estandarizar de acuerdo a las normas vigentes. Se debe entender por otra parte que la lista de parámetros no debe ser considerada completa, pues, nuevas sustancias y nuevos parámetros se podrán añadir de acuerdo al desarrollo de las actividades humanas que producen contaminación y con el progreso de las técnicas de análisis.

Para situaciones prácticas ocurre determinar si es posible algunos parámetros de fácil medida, que sean suficientes para una evaluación inmediata, al menos de manera aproximada para saber si una corriente se encuentra contaminada. De acuerdo a investigaciones, se sabe que el estado de contaminación de un cuerpo hídrico a los fines de la preservación ambiental, puede efectivamente ser conocido por algunos parámetros que funcionan como “indicadores”. Por tanto es posible establecer criterios de intervención en base a pocas medidas efectuadas. Queda sobreentendido que cuando dichos parámetros resultan alarmantes, necesariamente se harán las medidas de los demás parámetros con el mayor cuidado para tener una conclusión final.

Este modo de afrontar el problema es conveniente del punto de vista económico, pues una ejecución completa de una serie de análisis está ligada a elevados costos, que implica una toma de muestras repetitivas y una verdadera actividad de análisis en laboratorio. El estado de calidad de un cuerpo hídrico, para fines de la preservación de la vida acuática puede ser conocido del valor de los siguientes parámetros.

- El oxígeno disuelto (DO), representa la concentración del elemento más necesario para la vida acuática.



lluvias en casi la totalidad del año, han hecho un clima desértico como se puede apreciar por ausencia de vegetación a lo largo de toda la costa peruana.

En esta situación vale la pena tomar el criterio de la posibilidad de reutilización de las aguas, sea para el mismo uso o para usos diferentes, aún cuando en cada uso se dan cambios cualitativos. Esto permite en particular, la posibilidad de usar aguas efluentes urbanas e industriales sin costosos sistemas de tratamiento. Cabe señalar que las descargas urbanas pueden acomodarse mejor al uso inmediato luego de tratamientos primarios poco costosos, como para usos agrícolas, no así las descargas industriales, y en particular los efluentes galvánicos que por un alto poder contaminante requieren de costosos sistemas de tratamiento.

En todos los casos, queda todavía por perfeccionar aspectos técnico-económicos. La reutilización de aguas residuales resulta una alternativa interesante y podrá resolver en un próximo futuro problemas de abastecimiento hídrico y de depuración de aguas de descarga. De esto podrá fortalecerse sobre todo la agricultura, como en otros países ya están operando, por ejemplo, en Israel se hace uso de las aguas residuales urbanas de grandes centros urbanos en la zona desértica con un tratamiento parcial. Por tanto ésta podrá ser una dirección en el cual se muevan las iniciativas relacionadas a la realización de plantas de depuración de las ciudades más populosas del Perú.

## **1.10 IMPACTO AMBIENTAL**

Algunos parámetros tienen indiscutiblemente un efecto negativo, más o menos inmediato y son clasificados como tóxicos. Pertenecen a esta categoría metales y no metales particularmente frecuentes en las descargas (cadmio, cromo hexavalente, mercurio, plomo arsénico, selenio, cobre, níquel, zinc) y algunos compuestos inorgánicos y orgánicos (solventes y pesticidas).

En general estas sustancias tienen la capacidad de fijarse de manera estable en la estructura celular de algunos organismos. Si estos últimos están ligados entre ellos por el mecanismo de la cadena alimenticia, sucede a menudo que la cantidad del contaminante y su efecto relativo aumenta a medida que pasa de un organismo simple a otro más complejo. Tal fenómeno constituye la bioacumulabilidad de los contaminantes.

Para otras sustancias contaminantes tiene una característica temporal, tratándose de sustancias que en contacto con el agua sufren reacciones y se transforman en otras sustancias menos peligrosas. Se tratan de sustancias generalmente definidas como no persistentes; pueden ser orgánicas o inorgánicas (fluoruros, cianuros) que al estado natural pueden ser mucho más peligrosas.

Un comportamiento análogo tiene los parámetros referidos a la presencia de cargas bacterianas, como el BOD y algunos compuestos orgánicos, que en el agua son descompuestos por acción de las mismas bacterias, dando lugar a sustancias menos peligrosas. Tales sustancias se llaman biodegradables.

Finalmente también son considerados aspectos determinados por el desarrollo de estados de infección y de contaminación por el hombre y los animales, ligada a la presencia y a la actividad de bacterias y virus.

## CAPÍTULO II

### LA INDUSTRIA GALVÁNICA Y LA GENERACIÓN DE EFLUENTES TÓXICOS

#### 2.1 IMPORTANCIA DE LA INDUSTRIA GALVÁNICA

Hasta hace poco un revestimiento galvánico servía solo a la decoración antes que a la protección de las superficies, solamente en los últimos decenios se ha puesto marcada atención en el concepto de calidad, como dureza, resistencia a la abrasión, etc. Llegando a descubrir las propiedades físicas de los estratos superficiales y a mantenerlas dentro de límites deseados, Esto ha permitido obtener avances tecnológicos en la industria, aparte de los recubrimientos de protección, dentro de campos como el comportamiento magnético y eléctrico, propiedades ópticas, la protección contra radiaciones, etc. La galvanotécnica entonces ha tomado diversas direcciones en sus aplicaciones, así mismo se ha impuesto una normalización necesaria, constituyendo a través de coordinaciones internacionales las normas ISO, ahora en uso a nivel mundial.

La galvanotécnica no solamente se ocupa de procesos electrolíticos, ha sido complementada por una serie de recubrimientos por métodos químicos, mecánicos y térmicos. Últimamente, se ha añadido, la electrodeposición sobre materiales no metálicos (plásticos, resinas,... etc.) que cada vez conquistan mayores mercados.

Para proteger las superficies contra la corrosión, se eligen combinaciones de estratos que han demostrado su utilidad y eficiencia práctica (efecto bimetálico), vale decir la asociación de dos o más metales. La deposición de metales por vía química ha hecho progresos grandes, se puede depositar por esta vía cobre, níquel, estaño, plata, oro paladio,

y otros. La deposición autocatalítica del cobre y también del níquel por ejemplo lo hacen en forma de aleaciones de níquel-fósforo o níquel-boro, que han demostrado una elevada dureza y buena resistencia química.

La electrodeposición de metales nobles por otra parte ha tenido sus aplicaciones más variadas, un recubrimiento de rodio de apenas 0,000025 mm de espesor es empleado para proteger artículos de plata o plateados para asegurar color y brillo muy duradero. Además, gracias a la excelente dureza, resistencia a la corrosión y resistencia eléctrica de este metal noble se tienen aplicaciones en la protección de instrumentos de precisión, material quirúrgico, contactos eléctricos entre otros.

Los recubrimientos de Pd y sus aleaciones de Pd-Ni y Pd-Ag, pueden sustituir muy bien a los de oro, porque tienen excelentes propiedades de dureza y resistencia al desgaste en los contactos electrónicos a causa del elevado costo del oro. Cabe remarcar que el Rodio es aún muchísimo más costoso.

La industria de los recubrimientos metálicos involucra varios sectores productivos e interesa sobre todo: a la industria automovilística, industria aeronáutica, construcciones eléctricas y electrónicas, relojería, joyería, joyería de fantasía, industria mecánica, utensilios, industria de los muebles, electrodomésticos, construcción civil (aluminio), etc. Se ha estimado que donde existe una industria automovilística, ésta transfiere aproximadamente el 25% del facturado en el tratamiento de superficies.

La variedad de tratamiento superficiales y la variedad de acabados imponen a la industria galvánica a una cierta flexibilidad de las plantas de procesos, con una tendencia predominante de escoger ciertos ciclos galvánicos como especialización.

Según las estadísticas se ha determinado que el metal más electrodepositado es el zinc, siguen el cobre, níquel y otros.

El continuo desarrollo de las tecnologías relativa a los revestimientos metálicos en dependencia a las exigencias de los productos terminados y la presión ejercitada sobre varios procesos en las necesidades del ahorro y recuperación de energía, agua y metales respecto a las normas de anticontaminación, han provocado una evolución de los revestimientos metálicos en un sentido tendiente a la aplicación técnico-funcional (ejemplo: protección o desgaste), superando por lo general acabados puramente estéticos (brillo o color).

## **2.2 DEPOSICIÓN ELECTROLÍTICA**

Si en una solución electrolítica (baño) se encuentran cationes de un cierto metal que se pueden descargar y depositarse, adherentes, sobre un cátodo con el paso de una corriente eléctrica continua, se tiene el proceso llamado electrodeposición metálica, se pueden usar ánodos solubles o insolubles, según el tipo de baño. En este principio se fundamenta la galvanotécnica, que forma una gran parte de la industria de los recubrimientos metálicos en general.

Las variables que influyen en la calidad de la electrodeposición para un tipo de baño usado son: la densidad de corriente, composición del baño, temperatura, conductividad, agitación del baño, pH, uso de aditivos específicos, estructura del metal base, disposición de los objetos o piezas a recubrir en el baño, etc. El estudio de cada una de estas variables es extensa y quedan fuera de los objetivos del presente trabajo.

La finalidad es de proteger (la corrosión, ataque químico, desgaste etc.) o dar un mejor acabado al metal-base, o por motivos puramente ornamentales; teniendo por consiguiente un aspecto particular de color y brillantez.

## **2.3 CICLOS DE TRABAJO**

Los ciclos de trabajo en la industria galvánica son muy variados, dependen básicamente de la característica y propiedades del metal-base y de los requerimientos o

exigencias establecidas para el producto terminado. Una diversidad de ciclos de trabajo implica otra diversidad del empleo de baños galvánicos.

En sentido completamente general se puede agrupar todas las fases de la diversidad de ciclos en 3 partes; *preparación - proceso fundamental - acabado*. Para realizar una electrodeposición adherente de un metal sobre una superficie metálica es necesario seguir las siguientes operaciones:

### **Preparación**

1. Limpieza preliminar
2. Decapado, enjuague y secado
3. Lustrado
4. Desengrase y enjuague
5. Decapado pregalvánico (neutralización) y enjuague.

### **Proceso Fundamental**

6. Electrodeposición

### **Acabado**

7. Lavado en frío o caliente
8. Secado
9. Tratamientos particulares

El ciclo general puede ser modificado dependiendo del metal base. Así por ejemplo si por razones técnicas se debe hacer una electrodeposición intermedia entre el metal base y el revestimiento definitivo, primero se seguirán las operaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, y después, se debe reiniciar de 2, de 3, o de 5, según el estado de la nueva superficie base.

## **2.4 RECUBRIMIENTOS METÁLICOS.**

Los recubrimientos destinados a la protección y acabado de las superficies metálicas se pueden dividir en los siguientes grupos:

1. Recubrimientos metálicos por electrodeposición obtenidos de los baños galvánicos mediante el paso de una corriente.
2. Revestimientos metálicos obtenidos sin el paso de una corriente eléctrica por medio de reacciones químicas de intercambio.
3. Recubrimientos metálicos por adhesión directa o por vía térmica generalmente por inmersión del metal base en una fusión metálica o por exposición del metal base en un medio reductor (un vapor) de sales del metal obligando a reducirse, depositándose en la superficie del metal base.
4. Recubrimientos por conversión obtenidos con el uso de una corriente eléctrica, en este caso la superficie del metal base es transformada alterando su composición, transformándose por ej. en óxido en el caso del anodizado del aluminio.
5. Recubrimientos de conversión a través de baños electrolíticos sin el paso de una corriente eléctrica, también por transformación de la superficie, formándose una capa protectora con determinadas características físicas, por ej. el fosfatado.

## **2.5 BAÑOS GALVÁNICOS Y CARACTERÍSTICAS CONTAMINANTES EN GENERAL**

Los baños usados en galvanotécnica se pueden agrupar en 2 grandes grupos.

1. Baños que funcionan sin la intervención de una corriente eléctrica y,
2. Baños que necesitan de un potencial eléctrico.



Al primer grupo pertenecen los baños de decapado químico, desengrase químico, neutralización, etc. Al segundo grupo de baños de electrodeposición, desengrase electrolítico, decapado electrolítico, lustrado electrolítico anodización, etc.

Los baños usados en los procesos de la industria de los recubrimientos metálicos utilizan una serie de componentes como ácidos, bases, metales pesados, cianuros, Además contienen compuestos orgánicos o inorgánicos especiales que tienen un rol importante en unión con los componentēs base del baño; se llaman aditivos, que se utilizan en concentraciones pequeñas y que pueden tener una acción moderadora, esplendógena reductora u oxidante.

La Tabla 2.1 muestra las diversas fuentes de generación de los contaminantes. Los metales se deben decapar para alejar la herrumbre y escamas de la superficie. Los procesos de decapado, generalmente involucran reacciones con ácidos fuertes, se usan ácidos sulfúrico, clorhídrico, nítrico o fluorhídrico, el ácido fosfórico es usado ocasionalmente para metales ferrosos por su propiedad de inhibir la corrosión. Algunos metales pueden ser decapados en soluciones alcalinas; como, hidróxido de sodio o potasio al 10-20%. Las soluciones decapado también pueden contener sales, como NaCl, FeSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, etc. Las concentraciones de ácido usadas para el decapado son variables de un 5-25%, para los metales no ferrosos como el cobre y sus aleaciones puede llegar al 50%.

La superficie de los metales también se deben desengrasar con soluciones del 10-15% de hidróxido de sodio o carbonato de sodio. En algunos casos se usa solventes orgánicos como el tricloroetileno u otros. Las soluciones de desengrase alcalino consiste en hidróxido de sodio, ortofosfatos, fosfatos complejos, silicatos, carbonatos, emulsificantes orgánicos, y agentes humectantes sintéticos.

La composición de los baños de electrodeposición depende de tipo de proceso involucrado, los baños pueden contener diversas sustancias como: carbonato de potasio, ácido sulfúrico, hidróxido de sodio, cloruro de sodio, cianuro de cobre (II),

cianuro de potasio, cianuro de sodio, sulfato de zinc, sulfato de cobre (II), sulfato de níquel (II), sulfato de manganeso (II), cromatos, acetato de plomo (II) y diversas sustancias orgánicas como dextrina, sacarina entre otras.

Otros tipos de baños como los de pasivado contienen ácido crómico o cromatos, los baños de activación contienen ácido nítrico, igualmente un baño de lustrado electrolítico puede contener ácido crómico. Todos estos baños corresponden a la industria llamada galvánica, quedando por otra parte aquellos baños de anodizado fosfatado, nitruración y otros que engloban a la industria de los recubrimientos en general.

**TABLA 2.1 FUENTES DE CONTAMINACIÓN EN LA INDUSTRIA DE LOS RECUBRIMIENTOS METÁLICOS Y TRATAMIENTOS SUGERIDOS**

FUENTE	CONTAMINANTES	TRATAMIENTOS SUGERIDOS
Baños de Decapado	Acidos nítrico, clorhídrico, sulfúrico, fluorhídrico, fosfórico y bases.	Neutralización.
Baños de Desengrase	Hidróxido de sodio, carbonato de sodio, silicato de sodio, cianuros y solventes or ánicos.	Neutralización. Oxidación.
Baños no Cianurados	Cobre, níquel, zinc, cadmio, manganeso, aluminio, hierro, cobalto, cromatos.	Intercambio iónico. Precipitación. Reducción.
Baños al Cianuro	Cobre, zinc, cadmio, plata, cianuros.	Oxidación. Precipitación. Intercambio iónico.
Baños de Lustrado electrolítico.	Ácidos, cromatos.	Neutralización. Oxidación. Precipitación. Intercambio iónico.
Procesos de endurecimiento	Cianuros, nitratos.	Oxidación. Reducción.
Baños de fosfatado.	Ácido fosfórico, iones metálicos.	Neutralización. Precipitación. Intercambio iónico.
Otros tratamientos.	Nitritos, iones metálicos.	Oxidación. Reducción. Precipitación. Intercambio iónico.

## 2.5.1 GENERACIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LOS EFLUENTES GALVÁNICOS.

Gran parte de las operaciones de tratamiento superficial de piezas, o de productos ensamblados, orientados a resistir la corrosión y dar un aspecto superficial deseado, generan aguas de desecho que contienen sustancias de elevada toxicidad, entre los cuales cianuros, cromatos y metales pesados.

Las operaciones de tratamiento de superficies generalmente conforman una parte de la industria mecánica y se califican como trabajos de galvanía. El ciclo tecnológico típico de una deposición galvánica se muestra en la Fig.2.1. Cada una de las operaciones involucran subsecuentes operaciones de lavado, generando diversos tipos de residuos que deben ser tratados específicamente, es decir en corrientes segregadas. La composición relativa de los componentes usados en los baños galvánicos se muestran en la Tabla 2.2.

Cuando se llevan a cabo las operaciones de lavado, parte de las sustancias contenidas en los baños junto a otras impurezas metálicas se dejan en las aguas de descarga. La composición de estas aguas tienen una variación muy elevada con el tiempo, porque una operación de lavado como cualquier otra en el ciclo galvánico es discontinua, además porque cambiando las piezas de trabajo varía también el volumen de la solución concentrada adheridas a las piezas “arrastre” en su superficie. Por tanto el volumen y concentración de descarga dependerán de las condiciones de operación de la planta: volumen de producción, tipos de baños usados, número de baños, tipo de piezas de trabajo, diseño y forma de trabajo, modo de uso del agua se enjuague etc. Como efluentes líquidos en la industria de los recubrimientos, se entiende por todas las aguas generadas por los enjuagues y los baños agotados o exhaustos que no que no son económicamente recuperables, y que por tanto deben ser desechados. Estas aguas contienen todos los componentes-base de los baños usados en precedencia al lavado y además aditivos usados en casi la totalidad de baños.

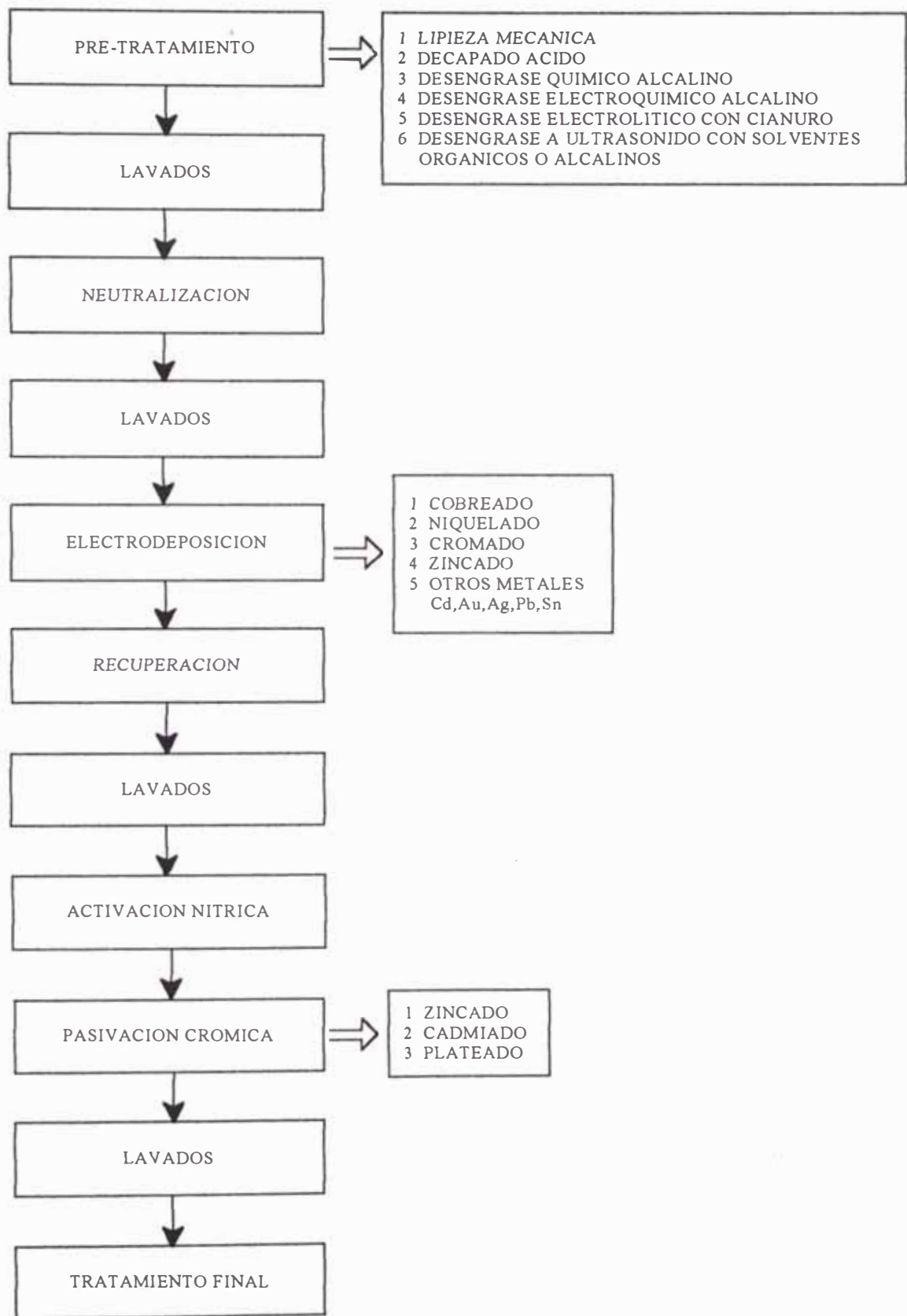


Fig. No. 2.1 CICLO TECNOLOGICO EN LA INDUSTRIA GALVANICA

**TABLA 2.2 FINALIDAD DE LAS FASES DEL CICLO GALVÁNICO Y  
COMPOSICIÓN RELATIVA DE LOS BAÑOS**

OPERACIÓN	FINALIDAD	MODALIDAD OPERATIVA	COMPOSICIÓN DEL BAÑO
desengrase electrolítico	Preparar la pieza para la electrodeposición	Por vía anódica catódica o mixta	NaCN, NaOH
Zincado	Protección de la corrosión	Deposición electrolítica	NaCN, NaOH, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> (Zn(CN) <sub>4</sub> ) esplendógenos a base de heterocíclicos azotados
Cadmiado	Protección y decoración	Deposición electrolítica	NaCN, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Na(Cd(CN) <sub>3</sub> ), Na(Cd(CN) <sub>4</sub> ) heterocíclicos azotados
Niquelado	Protección y decoración	Deposición electrolítica	NiSO <sub>4</sub> , NiCl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> , sacarina, heterocíclicos sulfurados
Estañado	Protección de la corrosión	Deposición electrolítica	NaOH, Na <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub>
Cobreado	Protección y decoración	Deposición electrolítica	KCN, K(Cu(CN) <sub>3</sub> ), NaK(C <sub>4</sub> O <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
Activación Nítrica	Acabado del hierro tratado	Inmersión en solución ácida	HNO <sub>3</sub> , 5%
Cromado	Protección, decoración, y resistencia mecánica	Deposición electrolítica	Ácido crómico ácido sulfúrico

## 2.6 EFECTOS TÓXICOS DEBIDO A LA EXPOSICIÓN DE LOS CONTAMINANTES EN LA INDUSTRIA GALVÁNICA

Como se ha mostrado, la industria galvánica utiliza muchas sustancias tóxicas potencialmente muy peligrosas para la salud. Metales pesados, cromatos y cianuros son los más peligrosos, por tanto se debe poner una especial atención. Seguidamente se

presenta los resúmenes de los efectos tóxicos causados por la exposición de las sustancias de mayor peligro en el hombre y los animales.

### **2.6.1 LOS CIANUROS**

Los cianuros son sales del ácido cianhídrico que se presentan en estado sólido, son sustancias poco estables que se descomponen por acción de los ácidos liberando HCN. Los cianuros de sodio, de potasio, de calcio y de bario (cianuros alcalinos y alcalinos térreos) son muy solubles en agua, mientras aquellos de plata, de cadmio, de cobre y de zinc, son insolubles en agua, son miscibles con el agua en álcalis, con soluciones de amoníaco, con soluciones de cianuros de sodio y potasio, y con sales amoniacales, con los cuales forman sales complejas.

Los cianuros alcalinos al estado seco son inodoros, mientras en presencia de humedad asumen un olor de almendras amargas por la formación del ácido cianhídrico. Los cianuros se preparan metiendo en contacto a elevada temperatura carbono, nitrógeno y carbonato de sodio, o también haciendo pasar una corriente de amoníaco gaseoso encima de una mezcla de carbonato y de carbón de leña calentadas a la temperatura de 900°C. Los cianuros alcalinos al estado puro se presentan en diminutos cristales blancos del todo similares a la sal de cocina; el producto de tipo técnico es de color blanco gris y se presentan en pequeños masas granuladas.

#### **2.6.1.1 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL ÁCIDO CIANHIDRICO**

Líquido a temperatura inferior a 25 °C volátil, incoloro, con olor característico a almendras amargas. Muy soluble en agua, alcohol etílico y éter etílico. Todos los cianuros que son sólidos generan HCN cuando entran en contacto con los ácidos. La tabla 2.3 muestra algunas propiedades del HCN.



**TABLA 2.3 ALGUNAS PROPIEDADES DEL HCN**

FORMULA	HCN
Sinónimos	Ácido prúsico, Cianuro de hidrógeno
Peso molecular	27,03
Peso específico del líquido	0,677
Densidad de los vapores	0,93
Punto de ebullición	26 °C
Punto de solidificación	- 13,3 °C
Tensión de vapor	807,2 mm Hg (27°C)
Temperatura crítica	183,5 °C
Calor de vaporización	247 Cal/g = 10,3 .10 <sup>5</sup> J/Kg
Punto de inflamación	- 17,8 °C
Límite del campo de explosividad	6/1 (% volumen en el aire)

### 2.6.1.2 ABSORBIMIENTO Y CONCENTRACIONES LETALES EN EL HOMBRE

El ácido cianhídrico (HCN) y sus sales respectivas penetran en el organismo a través del aparato respiratorio, el aparato digerente y externamente por la piel. Para determinar la gravedad de una intoxicación con cianuro, además de saber la dosis absorbida, es importante la velocidad con la cual es absorbida; desde este punto de vista las intoxicaciones más graves son en general aquellas debido al absorbimiento por vía respiratoria. Los efectos de la intoxicación por cianuros se muestra en la tabla 2.4.

#### Concentraciones letales por inhalación:

- 150 ppm por 30 - 60 minutos.
- 500 ppm por pocos minutos.

#### Dosis letal por ingestión:

2 - 5 mg/Kg de peso corpóreo.

El olor del ácido cianhídrico es advertido por el olfato (almendras amargas) en un primer tiempo por concentraciones muy bajas, concentraciones tóxicas no pueden ser advertidas a causa de la parálisis del nervio olfativo.

### 2.6.1.3 METABOLISMO Y EFECTOS TÓXICOS DE EXPOSICIÓN

Los efectos tóxicos del ion cianuro ( $\text{CN}^-$ ) en el organismo son, esencialmente su capacidad de formar complejos relativamente estables con el ion férrico que contiene las enzimas de las células respiratorias con consiguiente bloqueo de la utilización del oxígeno a nivel de los tejidos. La enzima inhibida es la citocromo oxidasa histológica; imposibilitando la respiración de la células (anoxemia histológica).

El Metabolismo a nivel hepático de los iones  $\text{CN}^-$  y  $\text{CNS}^-$  se lleva a cabo por acción de 3 sistemas enzimáticos, de los cuales el más importante es la rodonasa. La mayor parte de los tiocianatos se eliminan por vía renal, se puede considerar despreciable la exhalación pulmonar del HCN.

**TABLA 2.4 CUADROS CLÍNICOS POR INTOXICACIÓN DE CIANUROS**

TIPO DE EXPOSICIÓN	EFECTOS
Contacto local	Leves irritaciones de las vías respiratorias superiores, picazón de nariz y garganta.
Inhalación	Varias formas en función de la dosis y del tiempo de exposición: Hiperaguda, aguda, y crónica.
Sistema nervioso central	Síntomas principales: Cansancio dolor de cabeza, confusión mental náusea y a veces vómito, convulsiones generalizada, <i>trismo (maxilares cerrados)</i> .
Aparato cardiovascular	Colapso cardiocirculatorio o irregularidad del pulso. Aumento de la frecuencia respiratoria, característico olor de almendras amargas, cianosis color oscuro de la piel y de la mucosa visible, evolución en coma y muerte.

### 2.6.1.2 LOS CROMATOS

A diferencia del cromo trivalente, el cromo hexavalente es el de mayor aplicación industrial por sus propiedades ácidas y oxidantes. Del punto de vista



electroquímico que interesa a la industria galvánica, el cromo se encuentra en solución como ácido crómico, que viene a ser una mezcla de  $\text{CrO}_3$  y agua. Este a su vez se encuentra en equilibrio por la disociación en  $\text{HCrO}_4^-$  y  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Se ha observado también la hidrólisis de los cromatos en dicromatos. Por tanto el cromo hexavalente se encuentra siempre como cromato o dicromato.

### 2.6.2.1 METABOLISMO

Las diferencias metabólicas entre el cromo(III) y cromo(VI) en animales de laboratorio y el hombre se reportan en la tabla 2.5. Se ha descubierto que el Cr(III) es un integrante de un factor nutricional llamado factor de tolerancia de la glucosa (GFT). El Cr (III) inorgánico suministrado oralmente es absorbido en un 1% en las ratas y el hombre. Este porcentaje aumenta a 10 - 15 % si es suministrado como GFT. El Absorbimiento del Cr(VI) es de 3 a 5 veces superior al del Cr(III). Una vez que son absorbidos los compuestos de Cr(III) se unen a las proteínas plasmáticas tipo transferrina. El Cromo (VI) penetra en los eritrocitos, donde serían reducidos a Cr(III) y uniéndose a la hemoglobina no sería capaz de transferirse en el plasma. En el hombre la concentración del cromo tiende a disminuir con la edad a excepción de los pulmones donde aumenta.

La excreción urinaria es la principal vía de eliminación del Cr en el hombre, pequeñas cantidades son excretas por la bilis y el intestino. Concentraciones medias de Cr en la orina humana puede llegar a 0,4  $\mu\text{g}/100\text{ml}$ .

**TABLA 2.5 DIFERENCIAS DEL COMPORTAMIENTO METABÓLICO Y TOXICOLÓGICO DEL Cr (III) Y Cr (VI)**

Comportamiento metabólico y toxicológico considerado	Cr (III)	Cr (VI)
Presencia en la sangre y paso de la membrana eritrocitaria.	Incapaz de superar la membrana eritrocitaria. Esencialmente presente en el plasma asociado a la transferrina.	Penetra la membrana eritrocitaria asociándose a la globina de la hemoglobina después de la reducción a Cr (III). Posible reacción con compuestos de bajo peso molecular.
Fuerza de enlace con proteínas.	Interacciona con enlaces fuertes.	Interacciona con enlaces débiles y a pH bajos.
Absorbimiento.	Absorbimiento modesto.	3 a 5 veces más elevado que el Cr (III).
Cinética de acumulaciones.	Acumulación hepática gradual en las 24 horas.	Decremento hepático en las 24 horas.
Concentración en los tejidos en exposición crónica.	Inferiores a los grupos de animales tratados con el Cr (VI).	9 Veces más elevado en el mismo grupo de animales.
Toxicidad.	Muy limitada.	Toxicidad 100 veces superior al Cr (III) cuando es suministrado oralmente.
Efectos sistémicos.	Muy limitada aún a altas dosis.	Crecimiento reducido y daños a nivel hepático y renal en animales de laboratorio.
Efectos locales.	Ningún efecto irritante.	Ulcera en la piel y efectos corrosivos en la cavidad nasal.

### 2.6.2.3 EFECTOS TÓXICOS

En la tabla 2.5 se muestran algunas diferencias referentes a los efectos tóxicos producidos por el Cr(III) y Cr(VI). A causa de la insolubilidad y del relativo bajo grado de toxicidad del Cr(III) han sido estudiados los efectos biológicos en base a los posibles estados de carencia en vez de una sobrexposición.

Carencias del Cr producen, una disminución del crecimiento y de la longevidad en los animales de laboratorio. Se han demostrado alteraciones del metabolismo glucídico, lipídico y proteico.

La toxicidad del cromo es sobre todo ocupacional (tabla 2.6). A diferencia del Cr(III) los compuestos de Cr(VI) son muy irritantes, corrosivos, tóxicos y en algunos casos ejercitan acciones cancerígenas con probable modificación de las bases del ADN. Estudios recientes han demostrado cierto poder mutagénico del cromo, mientras no ha sido probada la acción teratogénica.

**TABLA 2.6 EFECTOS TÓXICOS OBSERVADOS EN TRABAJADORES EXPUESTOS A CROMATOS.**

EFECTOS OBSERVADOS	
Aparato respiratorio	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Inflamación de la mucosa nasal.</li> <li>• Ulceración y perforación de la cavidad nasal.</li> <li>• Cáncer de las vías respiratorias.</li> <li>• Broncoespasmo, tos, dolor torácico, asma, pleuritis.</li> </ul>
Piel	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Irritación primaria con úlcera.</li> <li>• Dermatitis no ulcerativa.</li> <li>• Dermatitis alérgica excematosa y no excematosa.</li> </ul>
Efectos sistémicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hemicránea.</li> <li>• Pérdida de peso.</li> <li>• Alteración de la funcionalidad hepática.</li> <li>• Daños renales tubulopatía proximal.</li> </ul>

### 2.6.3 METALES PESADOS

Entre los metales pesados con efectos más negativos para la salud humana se tiene el mercurio cadmio cromo y plomo, con límites máximos admisibles según OMS de 0,0001, 0,005, 0,05, 0,05 mg/l respectivamente para el agua potable. Solamente

27 de los 34 elementos que sobrepasan la concentración de 0,1 µg/l son esenciales para el crecimiento de los microorganismos. De los 4 metales que tienen efectos más adversos para la salud humana, solo el Cr es un nutriente esencial, el Pb y Cd no son esenciales para el desarrollo de los microorganismos, al mismo tiempo el Hg está en concentraciones muy por debajo del límite de riesgo (techo). Los metales tóxicos también se encuentran en el agua del subsuelo como resultado de la actividad industrial.

#### 2.6.3.1 EXPOSICIÓN, METABOLISMO Y EFECTOS TÓXICOS DE LOS METALES EN EL HOMBRE.

La mayor parte de los datos referentes a los efectos tóxicos de los metales se deben al desarrollo de la medicina del trabajo, la toxicología y la higiene industrial para una mayor tutela de los trabajadores. En los últimos decenios se ha visto una mayor exposición de la población producto del desarrollo industrial, y por la acumulación de zonas urbanas, que han aumentado en forma acelerada la contaminación ambiental.

Se ha demostrado que los metales pesados llamados elementos microcontaminantes o elementos trazas son factores determinantes para ciertas enfermedades de carácter crónico. Los estudios han contribuido a un creciente interés referente a la comprensión del rol biológico de los metales en trazas, estableciendo que la carencia de algunos en la dieta humana crean serios disturbios en el organismo. Se pueden resumir algunas conclusiones de la siguiente manera:

- Demostración de lo esencial para un número siempre mayor de elementos en mecanismos biológicos de importancia en muchos procesos metabólicos vitales.

- Evidencia de algunos efectos nocivos a la salud como resultado de los estados de carencia de algunos elementos en el organismo.
- La identificación de ciertos tipos de anomalía genética debido a desordenes moleculares de los metales.
- La evidencia de efectos carcinógenos y mutagénicos de ciertos elementos.

Ha quedado totalmente establecido que un elemento a ciertas dosis es esencial para el mantenimiento de la salud, crecimiento y reproducción del organismo; puede volverse tóxico cuando el mismo organismo es expuesto a niveles muy elevados o muy por debajo de dicha dosis. Por tanto resulta evidente la necesidad de asegurar una adecuada exposición del organismo a los metales en trazas.

Para esto se requiere un conocimiento de los niveles del metal sobre los cuales es hombre es expuesto diariamente a través de la ingestión de alimentos y del agua, la inhalación del aire ( incluido el humo de los fumadores ) [47]. Además de la formulación de la dependencia dosis-efecto para los metales es necesario el conocimiento de las vías metabólicas en el organismo, de los factores que influyen tales vías, además una información relativa a los mecanismos bioquímicos de toxicidad para poder dar un correcto significado toxicológico no solo a niveles de exposición, sino también a aquellos encontrados mediante los monitoreos biológicos.

Referente a los efectos biológicos, cabe remarcar la fuerte necesidad de determinar los eventuales efectos tóxicos inducidos a base de la exposición, típicos del ambiente contaminado. Se sabe que los efectos biológicos relativos a la exposición de tipo agudo y subagudo son diferentes, para un mismo elemento de aquellos inducidos por la exposición a bajas dosis en periodos largos. La tabla 2.7 resume algunos datos relativos sobre niveles corpóreos, y a la exposición vía la dieta del hombre a algunos metales, algunos datos de los órganos afectados por la exposición y los elementos que son esenciales para el organismo.

**TABLA 2.7 NIVELES, EXPOSICIÓN Y ALGUNOS DATOS DE TOXICIDAD DE LOS METALES EN EL HOMBRE Y LOS ANIMALES [47], [48].**

ELEMENTO	cantidad en el hombre mg/70 Kg	Exposición diaria del hombre en la dieta ( $\mu\text{g}$ )	PRINCIPALES ÓRGANOS AFECTADOS POR LA TOXICIDAD	Esencialidad comprobada
Ag	1	10 - 50	vías respiratorias, piel.	-
As	100	10 - 50	vías GI <sup>d</sup> y respiratorias SNC <sup>d</sup> , hígado, piel, sangre, sistema endocrino	+ b
Cd	30	10 - 35	vías GI y respiratorias, SNC, sist. Cardiovascular, riñón, hueso.	-
Cr	6	100 - 120	vías respiratorias, SNC, hígado, piel, riñón.	+ c
Cu	100	2000 - 4000	vías GI, sangre.	+
Fe	4100	16000	vías GI y respiratorio SNC, hígado, sangre.	+
Hg	trazas	5 - 20	vías respiratorias, SNC, riñón.	-
Ni	10	300 - 600	vías respiratorias, SNC, piel.	+ b
Pb	120	150 - 500	vías GI, SNC, sangre, riñón.	-
Sb	90	7 - 70	vías GI y respiratorias, sistema cardiovascular, hígado, piel.	-
Se	15	60 - 150	vías GI, SNC, hígado, piel.	+
Zn	2300	13000-15000	vías GI: sangre, hueso	+

b : Limitadamente para los animales, c : Referente al Cr (III)  
d : GI = Gastrointestinal, SNC = Sistema nervioso central.



En las Tablas 2.8 al 2.12 se muestran los efectos tóxicos de los metales cadmio, níquel, cobre y zinc que vienen a ser los metales con mayor riesgo de exposición y los más usados en la industria galvánica, y la tabla 2.13 referente a sustancias cancerígenas.

**TABLA 2.8 EFECTOS TÓXICOS AGUDOS POR LA EXPOSICIÓN AL CADMIO**

TIPO DE EXPOSICIÓN	EFECTOS INDUCIDOS	OBSERVACIONES
INHALACIÓN	Ahogo, debilidad general, fiebre, insuficiencia respiratoria, shock y muerte con pulmonía o edema pulmonar.	5 mg/m <sup>3</sup> inhalados por 8 h podrían ser letales
INGESTIÓN	Nausea, vómito, calambre abdominal, dolor de cabeza. Posible diarrea y shock.	15 mg de Cd/l en el agua, producen síntomas de vómito.
INYECCIÓN	Efectos dramáticos a nivel testicular	en animales expuestos a 1-3 mg/kg de peso corpóreo.

**TABLA 2.9 EFECTOS CRÓNICOS DEBIDO A LA EXPOSICIÓN AL CADMIO**

TIPO DE EXPOSICIÓN	EFECTOS
INHALACIÓN	Enfisema pulmonar; daños a cargo de túbulos renales y proteinuria; anemia y disturbios hepáticos; variaciones del metabolismo mineral del hueso.
INGESTIÓN	Daños renales: daños a los túbulos renales y proteinuria: daños a los glomérulos, aminoaciduria, glicosuria, fosfaturia. Anemia: Decrementos de los niveles de hemoglobina y aptoglobina en laboratorios expuestos. Hipertensión: Observada en animales de laboratorio expuestos a Cd. incierta en el hombre. Disturbio hepáticos: Variaciones de algunas actividades enzimáticas en el hígado de animales expuestos por periodos largos. Efectos en el hueso: Osteomalacia acompañada de osteoporosis y posibles fracturas (mal de Itai-Itai). Efectos cancerígenos: ningún estudio es concluyente de tal propósito, aunque ha sido sugerido que la exposición al Cd aumenta el riesgo de cáncer a la próstata en el hombre y también del cáncer a las vías respiratorias. Efectos genéticos: Resultados no concluyentes para indicar aberraciones cromosómicas inducidas por el Cd. Efectos teratogénicos: Se han observado estos fenómenos en ratas gestantes inyectadas con elevadas dosis (3mgCd/Kg o más). Ningún caso de teratogénesis ha sido reportado en el hombre.

**TABLA 1.10 EFECTOS TÓXICOS DEBIDO A LA EXPOSICIÓN  
DE LOS COMPUESTOS DE NÍQUEL.**

TIPOS DE EFECTO	VÍAS DE EXPOSICIÓN	EFECTOS OBSERVADOS
Locales	Pulmonar	Irritaciones pulmonares, aumento de macrófagos, formación de células adenomatoideas (animales); inflamaciones nasales y úlceras (ratas); cambios enfisematosos, inflamación tráquea y membranas mucosas (conejos); para compuestos inorgánicos de níquel (hombre): Cambios inflamatorios en la mucosa nasal; para el níquel carbonilo (hombre): náusea, dolor de cabeza, dolores torácicos, tos, pulmonía intersticial, efectos cerebrales y muerte. Dermatitis (hombre) en trabajadores y en la población en general, reacciones asmáticas pulmonares.
	De contacto	
Sistémicos	Pulmonar	Inflamaciones renales (ratas). Ningún dato para el hombre.
Carcinógenos	Pulmonar	Acción cancerígena de $Ni_2S_3$ y $Ni(CO)_4$ . La exposición ocupacional a ciertos compuestos de Ni ( $Ni_2S_3$ y $NiO$ ) causa cáncer pulmonar y aumento del riesgo de cáncer a la laringe; el $Ni(CO)_4$ se sospecha de causar cáncer, pero nada concluyente.

El níquel es un elemento esencial para algunos animales, mientras no ha sido probado su esencialidad para el hombre. Algunos Autores sugieren que este tendría ciertas funciones biológicas.

La carencia del níquel en los animales (ratas y pollos) causan retardos en el crecimiento, anemia, y un decremento de la actividad enzimática. El compuesto de Ni más tóxico es el Níquel carbonilo,  $Ni(CO)_4$ . Ha sido estimado que una exposición de 300 ppm por 30 minutos resulta letal para el hombre. Se ha probado su efecto cancerígeno en los animales. Se discute el rol referente al cáncer pulmonar en el hombre. Este compuesto se encuentra en cantidades apreciables en el humo de los cigarrillos.

**TABLA 2.11 EFECTOS TÓXICOS DEBIDO A LA EXPOSICIÓN A LOS COMPUESTOS DE COBRE.**

TIPO DE EXPOSICIÓN	EFECTOS
AGUDA	Ingestión de $Cu_2SO_4$ causa fuertes inflamaciones de las vías gastrointestinales con dolores abdominales, vómito (color verde), diarrea, hipotensión, coma. En algunos casos anemia hemolítica.
CRÓNICA	No está confirmado que compuestos de cobre induzcan efectos tóxicos en exposición crónica. Algunos efectos atribuidos al Cu son más probablemente debidos a la mezcla con otros metales tipo Pb. En los animales la ingestión e inhalación de compuestos de Cu indican posibles efectos en forma de hemocromatosis, daños hepáticos y pulmonares. En el hombre la relación entre la exposición crónica a compuestos de Cu y hemocromatosis no ha sido probada.
AGUDA (Ocupacional)	La inhalación de polvos de bronce induce a una forma de fiebre de los humos metálicos (tos, vómitos, cianosis, diarrea, broncopulmonía y edema pulmonar). Es incierto que sea solo el Cu a causar tales efectos.
CRÓNICA (Ocupacional)	No hay evidencias concluyentes referentes a la intoxicación crónica a compuestos de Cu que causen daños al sistema nervioso central y periférico.

**TABLA 2.12 EFECTOS TÓXICOS DEBIDOS A LA EXPOSICIÓN DE ZINC.**

TIPOS DE EFECTO	VÍAS DE EXPOSICIÓN	EFECTOS OBSERVADOS
Locales	Pulmonar	Caída de temperatura corpórea, señales de broncopulmonía, señales de enfisema alveolar, bronquitis e inflamación (animales); pulmonía y edema pulmonar fatal (hombre). Nausea, vómito, diarrea, calambres abdominales, dolor de cabeza, letargia (hombre).
	Oral	
Sistémicos	Oral	Retardo en el crecimiento, artritis, inflamación de las vías gastrointestinales (animales); vómito, diarrea, oliguria.
	Pulmonar	Fiebre de humos metálicos (ZnO) con dolor de cabeza, fiebre, leucocitosis, sudoración, dolores torácicos y a las extremidades (hombre). No se han reportado datos de intoxicación crónica en el hombre.
Carcinógenos, mutagénicos y teratogénicos		Inyecciones intratesticulares de $ZnCl_2$ a pollos y ratas han causado sarcomas testiculares. Aberraciones cromosómicas se han observado en linfocitos humanos in vitro después exposición de $ZnCl_2$ .

TABLA 2.13 SUSTANCIAS CANCERÍGENAS USADAS EN GALVÁNICA

SUSTANCIA	USO EN GALVÁNICA	CANCEROGENICIDAD
Compuestos de cromo (sales de Cr(VI), ácido crómico)	Cromado electrolítico y pasivación.	Probada para el hombre; a los pulmones, cavidad nasal, estomago y esófago.
Compuestos de níquel (sales solubles: sulfato y cloruro de níquel)	Niquelado	Con buena evidencia de causar cáncer en el hombre (trabajadores en la refinación del níquel) mayormente utilizados Ni carbonilo-óxido-sulfuro.
Tiourea	Brillantante en zincado, y cobreado.	Experimental
Propansulfona	En la síntesis de la piridinpropasulfobetaina (brillantante para el niquelado.	Experimental
1,4 Dioxano	Estabilizante del 1,1,1 tricloroetano ( usado en el desengrase )	Experimental

## 2.7 LIMITES DE EXPOSICIÓN EN EL AMBIENTE OCUPACIONAL

Estos valores han sido establecidos en diversos países para muchos compuestos se han incorporado como parte de la legislación. Sin embargo los criterios no son uniformes, y por tanto varían de un país a otro. Esta situación ha hecho que exista nomenclatura diferente y según esto pueden denominarse “concentración máxima permisible” (MAC) o “valor umbral límite” (TLV). Para un mejor entendimiento es necesario hacer la siguientes definiciones:

**MAC** : Maximun Admissible Concentration (Concentracion máxima permisible)

Es la concentración máxima aceptable de un contaminante en el ambiente de trabajo, para un adulto en buen estado de salud durante la jornada de trabajo; en la hipótesis que la persona respire aire contaminado por el resto de jornada.

**TLV ( Thershold Limit Value )** : Valor umbral límite, es el límite de concentración del contaminante en el aire a la cual casi la totalidad de trabajadores pueden permanecer repetidamente, día tras día sin efectos dañinos. Se distinguen tres tipos de valores umbral límite TLV:

**TLV - TWA ( Thershold Limit Value - Time Weighted Average)**: Valor límite ponderado o VLP. Es el valor de referencia para la concentración media ponderada del agente químico del ambiente de trabajo en un tiempo medio de 8 horas por 40 h semanales.

**TLV - STEL ( Thershold Limit Value - Shorter Exposition Limit )** : Valor límite de exposición para periodos breves. Es la concentración máxima a la cual los trabajadores pueden ser expuestos hasta un periodo de 15 minutos continuados sin que hayan efectos negativos.

**TLV - C (Thershold Limit Value - Ceiling)** : Este valor nunca debe ser sobrepasado durante la jornada de trabajo. Este valor se utiliza para compuestos particularmente tóxicos o que tienen efectos carcinógenos, teratogénicos o mutagénicos.

En la Tabla 2.14 se muestran los valores de la concentraciones máximas permisibles de algunas sustancias usadas en la industria galvánica. Las fuentes son los organismos norteamericanos ACGIH, NIOHS, y OSHA, que se definen a continuación.

ACGIH : American Conference of Governmental Industrial Hygienists

NIOSH: National Institute for Occupational Safety and Heald

OSHA: Occupational Safety and Health Administration (Labor Departament)

OMS : Organización Mundial de la Salud.



**TABLA 2.14 VALORES MÁXIMOS PERMISIBLES  
(MAC) EN LOS AMBIENTES DE TRABAJO**

SUSTANCIA	MAC mg/m <sup>3</sup>
Ácido clorhídrico	7
Ácido cianhídrico	11
Ácido fluorhídrico	2
Ácido fosfórico	1
Ácido nítrico	5
Ácido Sulfúrico	1
Amoniaco	35
Oxido de cromo, cromatos como CrO <sub>3</sub>	0,1
Dióxido de azufre	13
Plata	0,01
Arsénico	0,5
Bario compuestos solubles	0,5
Cadmio (povos metálicos y sales solubles)	0,2
Cianuros como CN	5
Cloro	3
fluoruros	2,5
Mercurio	0,1
Níquel	1
Oxido de cadmio (II) humos	0,1
Ozono	0,2
Plomo	0,2
Cobre humos	0,1
Cobre povos	1
Selenio y sus compuestos como Se	0,2
Soda acústica	2



## 2.8 CLASIFICACIÓN DE EFLUENTES GALVÁNICOS

Existe una diversidad de criterios para la clasificación de las aguas residuales en la industria de los recubrimientos, indudablemente la más acertada es aquella que utiliza como criterio el tipo de desecho presente en la corriente, cada baño tendrá un efluente con característica particular. Un mismo de baño, puede generar efluentes con concentraciones diferentes cuando se cambian algunas condiciones.

Los desechos galvánicos se pueden dividir en 2 grupos según el tipo de constituyentes, desechos orgánicos e inorgánicos. La Tabla 2.15 muestra esta clasificación, con la subdivisión correspondiente de desechos específicos; se pueden enumerar siete tipos de desechos.

**TABLA 2.15 CLASIFICACIÓN DE EFLUENTES GALVÁNICOS SEGÚN EL TIPO DE DESECHO**

DIVISIÓN GENERAL	TIPOS DE DESECHO
Desechos inorgánicos	1.- Metales comunes
	2.- Metales preciosos
	3.- Complejos metálicos
	4.- Cromo hexavalente
Desechos orgánicos	5.- Cianuros
	6.- Aceites y grasas
	7.- Orgánicos tóxicos

## 2.9 EL TRATAMIENTO DE LOS EFLUENTES GALVÁNICOS

El tratamiento de cada uno de estos siete tipos de contaminantes se representa en la Tabla 2.16, donde se ilustra los tipos de tratamiento que son necesarios para cada especie contaminante. Los tratamientos específicos requeridos para cada tipo de desecho involucran la depuración, o la recuperación según requiera el caso.

Un esquema general del tratamiento de desechos en la industria de los recubrimientos se muestra en la Fig. 2.2. La división de corrientes mostrada, es de uso común; a cada corriente corresponde a un tratamiento específico mostrado en cada bloque. Es importante señalar que por ej. los cianuros deben tratarse separadamente de los cromatos por que los cianuros deben ser oxidados y los cromatos se deben reducir, además los cianuros a pH ácidos generan HCN gaseoso, altamente tóxico.

**TABLA 2.16 TRATAMIENTO DE EFLUENTES GALVÁNICOS  
SEGÚN EL TIPO DE DESECHOS.**

TIPO DE DESECHO	TRATAMIENTO PRIMARIO	TRATAMIENTO FINAL
Metales comunes		Remoción de metales
Metales preciosos	Recuperación de metales preciosos	Opcional
Metales complejados		Remoción de metales complejados
Cromo hexavalente	Reducción del cromo	Remoción de metales
Cianuros	Destrucción de cianuros	Remoción de metales
Aceites y grasas	Remoción de desechos aceitosos	Remoción de metales
Orgánicos tóxicos		Arrastre o recuperación

La división de corrientes permite, si es aplicable, la recuperación de metales preciosos, la reducción de cromo hexavalente a cromo trivalente, la destrucción de cianuros, y la remoción o recuperación de grasas antes de la remoción de los metales comunes que también están presentes en estas corrientes. Los efluentes con complejados metálicos requieren un tratamiento separado para evitar la formación de más complejos en las corrientes subsiguientes.

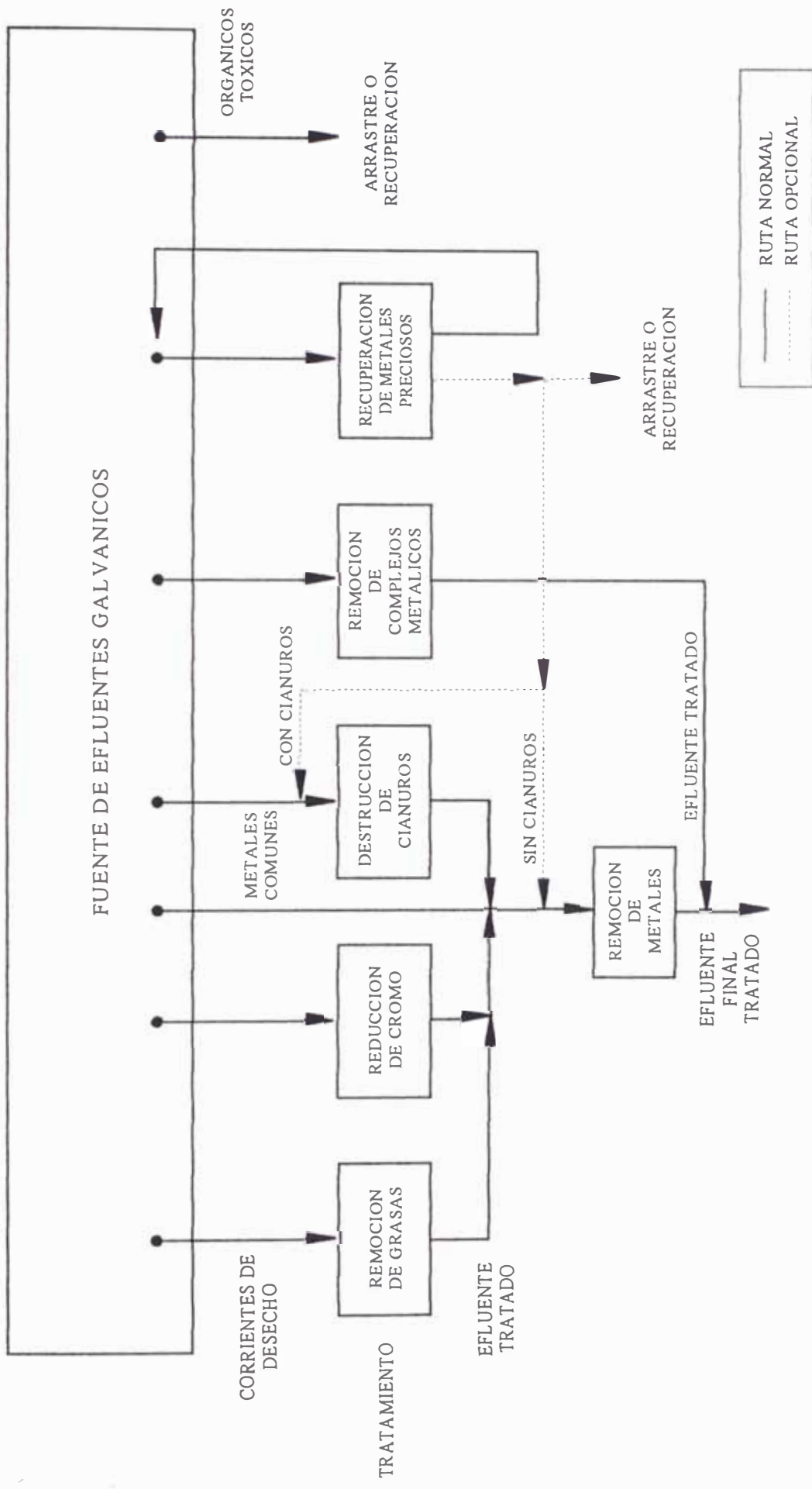


Fig. N° 2.2 ESQUEMA GENERAL DEL TRATAMIENTO DE EFLUENTES EN LA INDUSTRIA GALVANICA

## 9.1 INTERFERENCIAS DE LOS CONTAMINANTES TÓXICOS EN EL TRATAMIENTO DE LOS EFLUENTES URBANOS.

Los iones de los metales pesantes provenientes de los efluentes galvánicos provocan graves interferencias particularmente en las plantas de depuración biológica.

Estos metales pueden ser tolerados en una cantidad mínima de aproximadamente 1-9 mg/l (3) y no más, dependiendo de tipo de metal pesante, el más dañino es el Cr hexavalente. Interesa sobretodo que las descargas se hagan en modo continuo, de manera que en la planta se puedan desarrollar microorganismos aclimatados y adaptados a resistir estos metales, cosa que no sucedería con descargas intermitentes.

Los cianuros son muy nocivos para los procesos biológicos, la presencia de iones cianuro dificulta la determinación de la demanda bioquímica de oxígeno por ser tóxico el cianuro. Los cianuros a concentración de 0,1 mg/l por ejemplo, reduce la BOD<sub>5</sub> en 5%, mientras 1 mg/l reduce hasta el 40%.

En la Tabla 2.17 se reportan las máximas concentraciones tolerables para plantas de depuración biológica. Concentraciones altas de los metales pesados, mayores de la tabla indicada, inhibirán la actividad biológica de una planta de tratamiento por varios días, es claro que una descarga de un baño agotado o exhausto debe hacerse continuamente, y poco a poco, descargas instantáneas de un baño completo puede causar una especie de shock en el tratamiento biológico. Las descargas deben hacerse continuamente en todo el período de trabajo para una aclimatación necesaria. Los metales también tienen efecto de intoxicación a los lodos de tratamiento anaerobio como se muestra en la Tabla 2.18 [Jorgensen].

Se ha demostrado que las plantas de aireación prolongada, y en general las plantas con digestión aerobia del lodo, están en grado de admitir descargas tóxicas depurándolos, en mejor manera de aquellos con tratamiento anaerobio del lodo, en

general las plantas con fangos activos, resisten mejor que las plantas con filtros percoladores. Las plantas de aireación prolongada resisten mejor porque el grande volumen del líquido presente en la unidad de aireación, en proporción al flujo de ingreso, constituye un factor de compensación, que atenúa en modo determinante las plantas de concentración de sustancias tóxicas de posibles descargas discontinuas.

En el supuesto que en un futuro cercano se comience a tratar los efluentes civiles e industriales, se deberá tener cuidado a diferenciar y por tanto segregar algunos efluentes. Es el caso de la industria galvánica, suponiendo la existencia de una planta de tratamiento de descargas domésticas como es normal en una zona urbana, esta no podrá tratar simultáneamente los desechos de la industria galvánica a menos de hacer diseños exclusivos y sumamente costosos.

**TABLA 2.17 MÁXIMAS CONCENTRACIONES PARA LAS  
PLANTAS DE TRATAMIENTO BIOLÓGICO [10]**

COMPONENTE	CONCENTRACIÓN
	mg/l
Cr <sup>3+</sup>	2-10
Cu <sup>2+</sup>	1
Zn <sup>2+</sup>	1-10
Ni <sup>2+</sup>	1-6
Cd <sup>2+</sup>	2-5
Fe <sup>2+</sup> o Fe <sup>3+</sup>	100
CN <sup>-</sup>	30-180

**TABLA 2.18 EFECTO DE INTOXICACIÓN DE LOS LODOS  
EN TRATAMIENTO ANAEROBIO**

METALES	EFECTO DE INTOXICACIÓN	
	MODERADO	FUERTE
Na mg/l	3500	8000
K mg/l	2500	12000
Cr mg/kg sólido seco	200	1500
Cu mg/kg sólido seco	500	2000
Zn mg/kg sólido seco	4000	10000
Fe mg/kg sólido seco	5000	15000
Ni mg/kg sólido seco	4000	9000

## 2.10 TRATAMIENTO DE EFLUENTES INDUSTRIALES EN EL PERÚ Y OTROS PAÍSES

En nuestro país las descargas industriales se hacen al sistema de alcantarillado como es el caso en la zona urbana, o directamente al medio ambiente, posiblemente al cuerpo hídrico receptor más cercano en zonas rurales, en ambos casos dado que no se hace tratamiento de descargas o de efluentes, éstas terminan directa o indirectamente en el medio ambiente. En el Perú las aguas residuales industriales casi en su totalidad se vierten al ambiente sin ningún reparo, en Lima, donde se concentra el 70% de la industria peruana, el río Rimac y los balnearios son el destino de los desechos industriales, y por su puesto los desechos domésticos. La industria galvánica no escapa a este hecho, las pequeñas empresas tipo artesanales, las medianas y las grandes no realizan el tratamiento de sus efluentes, simplemente son descargados al sistema de alcantarillado.

Las causas de este hecho en el Perú y América Latina son varias; los altos costos de inversión y instalación para plantas pequeñas, la poca información disponible, la ausencia gubernamental en el cumplimiento de la legislación sanitaria, y la resistencia al cambio debido al mal hábito de querer obtener rentabilidades cada vez mayores con posibles consecuencias negativas con la salud y el medio ambiente. La problemática en general se engloba en las condiciones de subdesarrollo en que vivimos, que caracterizan los bajos patrones culturales, los niveles educacionales insuficientes y las tensiones sociales derivadas de las malas condiciones ambientales.

En los países desarrollados del hemisferio norte, existe un mayor cuidado al respeto, no se podría admitir una planta galvánica sin el tratamiento de sus efluentes desde su inicio, es decir su proyecto de diseño. En estos países las legislaciones son en un sentido preventivas para la ecología, con una prioridad marcada sobre la economía, que implica evitar cualquier perjuicio al medio ambiente antes que ello ocurra. Aunque todavía no se puedan evitar los daños.

Las necesidades crecientes de tratar y desintoxicar los efluentes, necesidades impuestas por normas de ley cada vez más rigurosas, y el costo siempre creciente que se añade a tales tratamientos, ha sugerido la tendencia a mantener al mínimo el volumen y concentración de contaminantes de las descargas; es más con la disponibilidad y el costo de agua tienden a adoptar el "ciclo cerrado", o sea, la recuperación del agua y de los componentes válidos para los baños, en vez del "ciclo abierto", es decir; la pérdida de los materiales con la simple depuración con las descargas.

## **2.11 TECNOLOGÍAS EXISTENTES Y SU APLICABILIDAD EN EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES GALVÁNICOS.**

En el tratamiento de efluentes existen las tecnologías corrientemente usadas o disponibles para la remoción o recuperación de contaminantes normalmente generadas en la industria galvánica. La Tabla 2.19 muestra tales tecnologías ilustrando su aplicabilidad de cada tecnología a cada tipo de desecho o descarga.

Una descripción de todas las tecnologías existentes escapa a los objetivos del presente trabajo, sin embargo más adelante cuando se abordan las tecnologías de tratamiento y optimización de procesos en el tratamiento de efluentes se hará una descripción detallada de las tecnologías más usadas.



**TABLA 2.19 APLICABILIDAD DE LAS TECNOLOGÍAS DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES GALVÁNICOS**

TECNOLOGÍA	METALES COMUNES	METALES PRECIOSOS	METALES COMPLEJADOS	TRATAMIENTO DEL CROMO	TRATAMIENTO DE CIANUROS	ACEITES Y GRASAS	TÓXICOS ORGÁNICOS	FAN- GOS	EN PROCESO
1 DESCOMPOSICIÓN AEROBIA						*	*		
2 ABSORCIÓN CON CARBÓN	*	*	*			*	*		
3 CENTRIFUGACION						*		*	
4 REDUCCIÓN QUIMICA				*					
5 COALESCENCIA						*			
6 FILTRACIÓN CON TIERRAS DIATOMEAS	*	*	*			*	*		
7 OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA					*				
8 REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA				*					*
9 REGENERACION ELECTROQUÍMICA				*					*
10 ELECTRODIÁLISIS				*					*
11 RECUPERACION ELECTROQUÍMICA	*	*							*
12 DISOLUCION DE EMULSIONES						*			
13 EVAPORACION	*	*	*	*					*
14 FLOTACION	*		*			*			
15 FILTRACION A LECHO GRANULAR	*	*	*						
16 ESPESAMIENTO DE FANGOS POR GRAVEDAD								*	
17 PRECIPITACION A pH ALTO			*						
18 PRECIPITACIÓN CON HIDRÓXIDOS	*	*	*		*				

## CAPÍTULO III

### TECNOLOGÍAS DE TRATAMIENTO

#### 3.1 TECNOLOGÍAS PARA EL TRATAMIENTO DE CIANUROS

La mayor fuente de los desechos de cianuro es la industria galvánica, esta hace uso de soluciones concentradas de cianuro que contienen al mismo tiempo metales iónicos como cobre, zinc, cadmio en solución. El arrastre de las soluciones electrolíticas conteniendo iones cianuro y complejos metálicos de cianuro las aguas de enjuague o lavado.

Existen varios métodos para tratar cianuros. Los procesos más empleados para la destrucción de cianuros consisten en el empleo del cloro como medio la oxidación, se puede usar cloro gaseoso o una solución de hipoclorito de sodio, y la oxidación puede ser parcial ( $\text{CNO}^-$ ) o total con la formación de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y nitrógeno ( $\text{N}_2$ ). Otro proceso para la destrucción de cianuros es la descomposición electrolítica que es aplicable para altas las concentraciones de cianuros. Existe un nuevo método para la oxidación de cianuros que ha sido empleado con éxito; es la oxidación con el ozono, que ha resultado equivalente a la cloración por su eficiencia y hasta más económica. La recuperación por evaporación también ha sido usado con buenos resultados, otros tratamientos de cianuros todavía en fase de desarrollo incluyen la ósmosis inversa intercambio iónico y la oxidación catalítica.

### 3.1.1 OXIDACIÓN DE CIANUROS CON CLORO

Las reacciones de oxidación con compuestos de cloro son análogas a las del hipoclorito, se ha determinado que el ion reactivo para la oxidación es el hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ) que actúa en medio acuoso:



La primera reacción es rápida e independiente del pH. A pH menor que 8,5 la velocidad de la reacción (2) es demasiado lenta, ésta crece logarítmicamente con el pH, se ha demostrado que la reacción es prácticamente completa si el pH está comprendido entre 10 y 12 [11] (Ver la tabla 3.1)

**TABLA 3.1 VELOCIDAD DE REACCIÓN  
EN FUNCIÓN DEL pH [11]**

pH	Tiempo de reacción
< 8,5	reacción incompleta
9	12 horas
10,5	35 minutos
11,5	15 minutos

Como se ha visto, primero se forman los iones cianato. El cianato es considerado 1000 veces menos tóxicos por ejemplo para los peces respecto al cianuro. Según la estequiometría de las reacciones los requerimientos de cloro e hidróxido de sodio son: 2,5 mg  $\text{Cl}_2$ /mg CN y 2,9 mg NaOH/mg CN. Los Cianatos se pueden oxidar completamente en compuestos totalmente inorgánicos ( $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$ ).



Esta reacción a pH 10,5 requiere de algunas horas, una notable reducción del tiempo de reacción se obtiene operando la oxidación a pH menores de 9,5 (Ver fig. 3.1)[11].

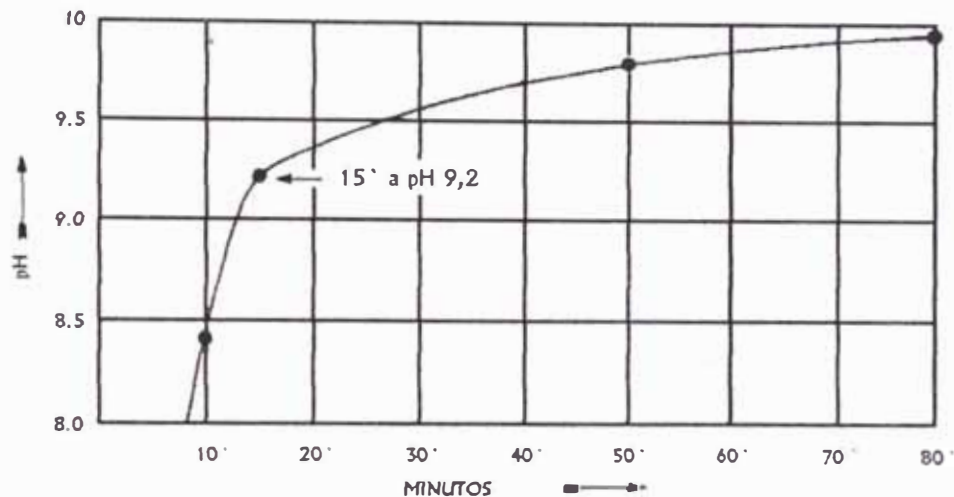


Fig. N° 3.1 TIEMPO PARA LA DESTRUCCIÓN DE CIANATOS EN N<sub>2</sub> Y CO<sub>2</sub> EN FUNCIÓN DEL pH

El requerimiento adicional para la oxidación completa del cianuro es de 4 mg Cl<sub>2</sub>/mg CN<sup>-</sup> y 2,9 mg NaOH/mg CN<sup>-</sup>. La tabla 3.2 muestra el potencial redox para diferentes oxidaciones del cianuro [10] y la fig. 3.2 la gráfica correspondiente.

**TABLA 3.2 POTENCIALES RÉDOX (pH = 8,5, CONCENTRACIÓN 1 μ M) [10]**

COMPUESTO	Potencial Redox (mV)	Potencial
CN <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub>	-360	0
CON <sup>-</sup> NH <sub>2</sub> Cl	+250	610
Cl <sup>-</sup> ClO <sup>-</sup> N <sub>2</sub>	+600	960

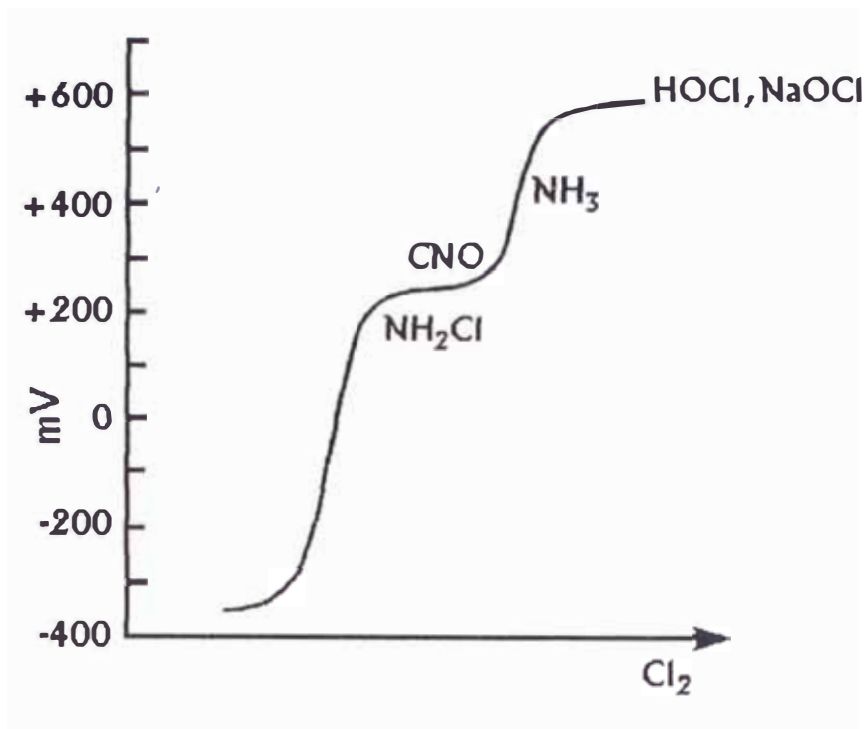


Fig. 3.2 Potencial de Oxidación Vs. Cloro Añadido

Los baños exhaustos de cianuro y las aguas de enjuague que se tratan frecuentemente juntos. Es común la práctica de un proceso de cloración alcalina batch cuando el flujo es inferior a 15GPM (3400l/h) [12].

Un esquema para el tratamiento de cianuros empleando el hipoclorito de sodio se muestra en la fig. 3.3, se observa que para una oxidación completa se requieren 2 etapas, el primer nivel la oxidación es hasta cianatos y el segundo es oxidación completa (destrucción) hasta CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> en cada nivel se necesita un tanque de reacción y equipos para el control del pH y el potencial redox.

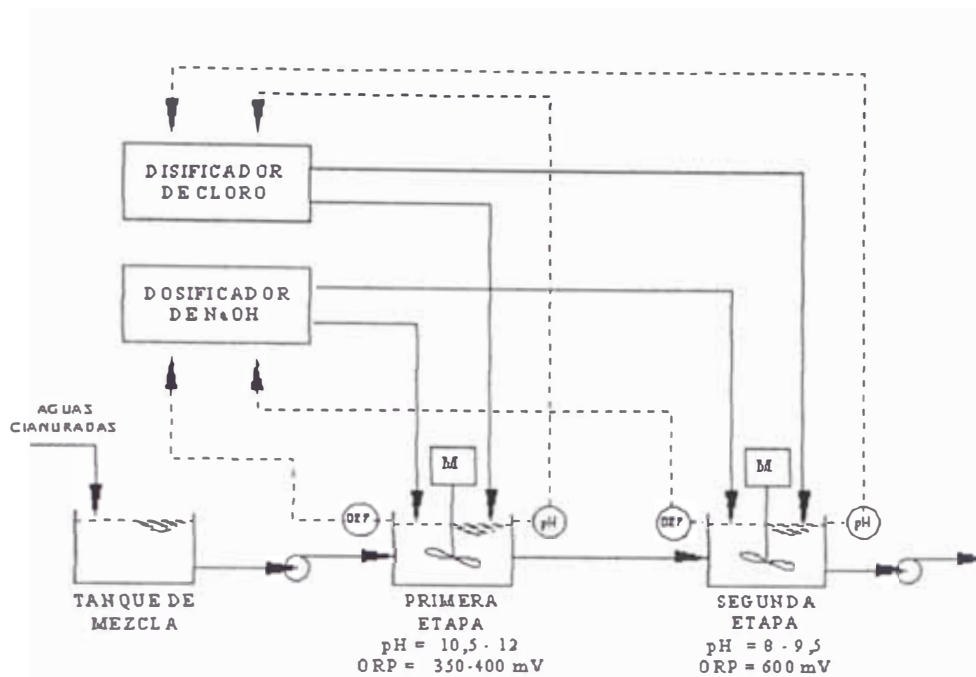


Fig. N° 3.3 OXIDACION DE CIANUROS POR CLORACION ALCALINA EN DOS ETAPAS

Cabe mencionar que en lugares donde sea posible la utilización del agua de mar, conviene producir el NaClO en la planta galvánica por medio electrolítico que reaccionando el NaOH formado en el cátodo y el Cl<sub>2</sub> formado en el ánodo se obtiene continuamente el NaClO. El uso directo del Cl<sub>2</sub> gaseoso para la oxidación de cianuros es dificultoso por su toxicidad, y por la mayor inversión de capital requerida.

Uno de los mayores problemas de la cloración alcalina de cianuros puede representar la presencia de iones metálicos como el Fe y Ni en solución, estos forman complejos extremadamente estables con el cianuro que son indiferentes al poder oxidante del Cl<sub>2</sub> hasta temperaturas de 70° C y pH elevado (>12).

### 3.1.2 OXIDACIÓN CON OZONO

La ozonación es mayormente usada para la potabilización del agua. Recientemente tiene importancia como medio oxidante para el tratamiento de descargas

cianuradas. Una ventaja del uso de ozono es la no adición de sólidos disueltos en el tratamiento. El ion cianuro es oxidado según las reacciones:



Según C. Fabjan [13] a pH 10, con 2 l/h de una mezcla de oxígeno y ozono (3-4% O<sub>3</sub>), en 12 minutos se destruyen los cianuros con una concentración de 50 mg/l hasta un nivel de 0,1 mg/l o inferior. La reactividad es análoga con los complejos metálicos de cianuro (cobre cadmio y níquel), y es exitosa. Pero, los complejos cianurados de níquel y cobalto son resistentes al ozono. Ha sido sugerido la utilización de la luz ultravioleta para su oxidación. Usando un catalizador de cobre se puede aumentar la velocidad de reacción y obtener productos por debajo de 1 mg/l de cianuro. La oxidación del cianato es más lenta especialmente cuando están presentes complejos metálicos de cianuro.

### 3.1.3 DESCOMPOSICIÓN ELECTROLÍTICA

Las soluciones concentradas de cianuro se tratan electrolíticamente, con resultados muy buenos que se ha establecido una tecnología estable y confiable. Con los tipos simples de celdas electrolíticas no es económico ni práctico tratar soluciones con bajo contenido de cianuros. Para soluciones como las aguas de lavado con concentraciones inferiores a 1000 mg/l, es conveniente complementar el proceso con una cloración final para obtener una oxidación total. Las reacciones propuestas para el proceso son [28]:







Los principales productos de reacción son los iones amonio, carbonato y urea. Un desecho concentrado de cianuro, generalmente un baño, es expuesto a la descomposición anódica a temperaturas de 50-90°C por muchas horas o días. A medida que el proceso continúa, la solución disminuye su conductividad y la oxidación no puede ser completada. La densidad de corriente anódica puede llegar a 200 A/m<sup>2</sup>. Bajos niveles de cianuro residual se puede lograr dando tiempos suficientes de operación [14], los resultados de varios tratamientos batch de desechos galvánicos de cianuro se muestra en la tabla 3.3. Desechos con 10,000 mg/l pueden requerir tiempos de 7 a 18 días para obtener residuos por debajo de 0,5 mg/l.

TABLA 3.3 TIEMPOS DE DESCOMPOSICIÓN ELECTROLÍTICA PARA SOLUCIONES CONCENTRADAS DE CIANURO [14]

	Concentración inicial cianuros mg/`	Tiempo de descomposición días	Concentración final de cianuros mg/.
1	95,000	16	0,1
2	75,000	13	0,2
3	50,000	10	0,4
4	75,000	18	0,2
5	65,000	12	0,2
6	100,000	17	0,3
7	55,000	14	0,4
8	45,000	7	0,1
9	50,000	14	0,1
10	55,000	8	0,2
11	48,000	12	0,4

Es necesario añadir una cierta cantidad de NaCl suficiente (3%), y regular la alcalinidad de la solución pH 10-11. Por electrólisis se produce cierta cantidad de  $\text{Cl}_2$  (80-200 mg/l), al generarse el medio alcalino se tendrá la precipitación de los metales pesantes como Ni, Cu y Fe cuyo tratamiento es dificultoso con la cloración alcalina. Esta es una ventaja que ofrece el método de oxidación electrolítica.

Un típico esquema de instalación automática es mostrado en la Fig. 3.4 el proceso se llama CYNEX [15]. Es un proceso de ciclo cerrado, reciclando los productos de reacción se evita añadir continuamente los reactivos necesarios. En II se realiza la reacción química, si la solución resultante contiene menos de 80-200 mg/l de  $\text{Cl}_2$  activo en (III), un dispositivo regulador (S) acciona el transformador de corriente (G) que alimenta la celda de electrólisis (IV), juntamente que el aparato de control que regula la producción de hipoclorito por electrólisis. A la salida de la celda electrolítica, donde se forman los lodos de hidróxidos metálicos, el líquido es enviado al sedimentador (V) donde se separan estos sólidos. Un filtro automático F asegura la eliminación completa del precipitado. El tanque de compensación (VII) sirve para reponer las pérdidas por arrastre y evaporación, etc.

Se necesitan 7 kg de cloro para oxidar completamente 1kg  $\text{CN}^-$  la producción de 1 kg de  $\text{Cl}_2$  por vía electrolítica requiere 5,5 Kw-h, entonces por cada Kg  $\text{CN}^-$  de oxidado completamente se necesitarán 38,5 kw-h.

### 3.1.4 OTROS PROCESOS

Entre otros métodos usados para la oxidación de cianuros se tiene la oxidación con el ácido de Caro, que es el ácido monopersulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_5$  patentada por una Cía Francesa, la oxidación se lleva a cabo a pH 9-9,5, se evita la formación del  $\text{CNCl}$  volátil y muy tóxico. El proceso se aplica a todos los cianuros libres y complejos (Na, K, Zn, Cu, Cd, Ni, Ag), en aguas hasta un contenido máximo de 100 mg/l, la reacción es prácticamente instantánea y se explica por la acción catalítica del Cu que siempre

está presente en los efluentes galvánicos. Se puede emplear una sal de amonio del ácido dipersulfúrico para la oxidación de los cianuros, la reacción del dipersulfato ( $S_2O_8^{2-}$ ) es lenta y conviene regular el pH mayor de 9, se recomienda usar este método para soluciones concentradas de cianuro.

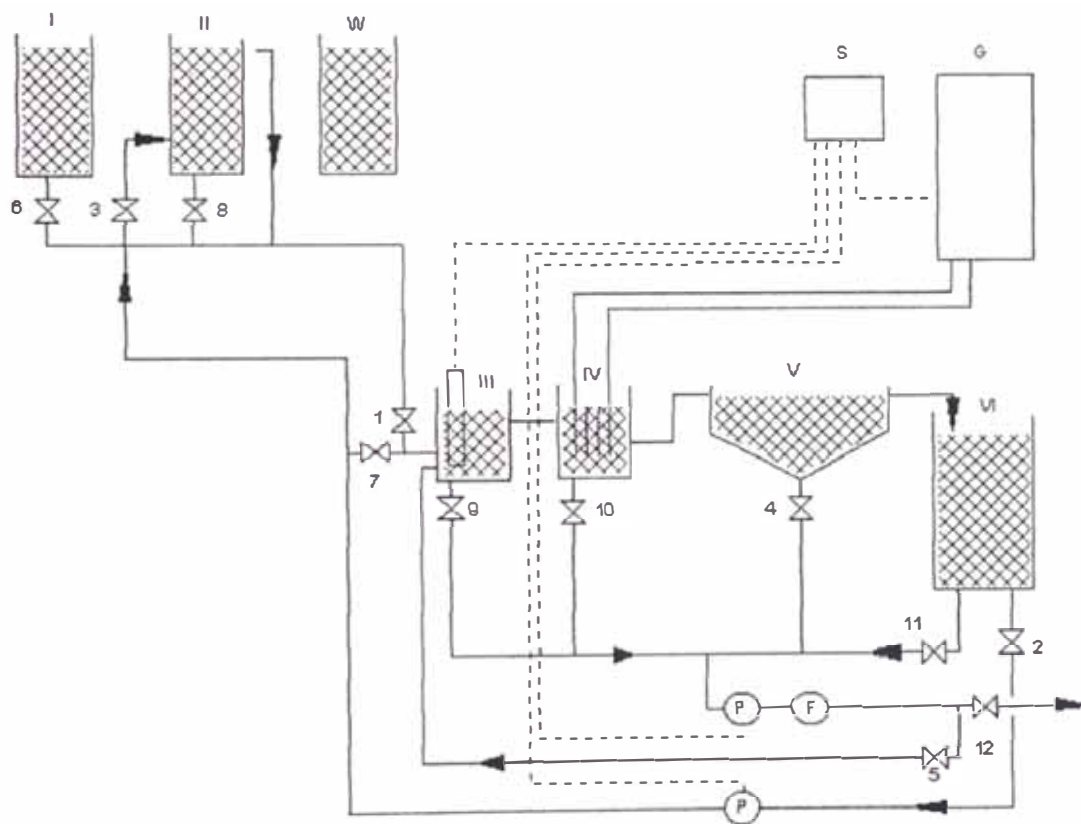


Fig. No. 3.4 ESQUEMA DE UNA PLANTA AUTOMÁTICA PARA LA DESTRUCCIÓN DE CIANUROS POR VÍA ELECTROLÍTICA (CYNOX)

I = Baño galvánico

II = Tanque de reacción

III = Unidad de medida y control

IV = Celda de electrólisis

V = Clarificación-sedimentación de lodos

VI = Tanque de compensación

P = Bombas

W = baño de lavado libre de cianuros

1,2,3.....12= Válvulas de control.

El proceso KASTONE de la Du pont, ha patentado un método usando peróxido de hidrógeno al 41% y formaldehidos para oxidar cianuros a 50-55°C, los

productos de reacción son, cianatos, amoníaco, y varios ácidos orgánicos [16], se admiten soluciones hasta 400 mg/l de cianuro, y se reduce hasta 0,3 mg/l. Como ventaja se tiene la simultánea precipitación del Zn y Cd, la mayor desventaja es la imposibilidad de oxidar más allá de cianatos.

La evaporación es uno de los métodos usados para la recuperación de cianuros, es una operación ventajosa usada en circunstancias particulares que involucran, la regeneración y recuperación integral de desechos, es una técnica que no solamente se limita a depurar o purificar los desechos, como la mayoría de los métodos vistos anteriormente, sino puede llegar a ser económica y lucrativa si se utiliza bajo criterios de la regeneración integral de los desechos. La evaporación merece la atención y se explicará detalladamente más adelante, dada la importancia que tiene en la industria de los recubrimientos metálicos. Por último, el uso de la osmosis inversa, e intercambio iónico son técnicas que todavía no brindan mayor aplicación, para el tratamiento de cianuros, pues los cianuros deterioran las resinas por incrustamiento, las aguas con un contenido de 6-15 mg/l de cianuros, producen desprendimiento del HCN tóxico cuando se realiza la regeneración de las resinas. Las membranas celulósicas y poliamídicas son deterioradas rápidamente por soluciones alcalinas como los cianuros ( $\text{pH} > 11$ ). El uso de membranas más resistentes tiene la limitación de un bajo coeficiente de rechazo de cianuros (28%) [17].

Para las soluciones de cianuro diluidas con un pH no muy alto la osmosis inversa se puede aplicar (cobre, zinc y cadmio) con buenos resultados. Los desarrollos de las tecnologías de membrana, no ofrecen disponibilidad a pH alto, tampoco a altas temperaturas.

La hidrólisis térmica de los baños electrolíticos de cianuro ha sido desarrollada a nivel de laboratorio [18], el proceso se realiza a ( $240\text{-}280^\circ\text{C}$ ) y presión de (38-40 Atm),

los productos de reacción son: Amoniaco y ácido fórmico, operando una solución con 50000 mg/l de cianuros se obtuvo 0,02 mg/l de residuos en un tiempo de 2 horas [18]

A manera de resumen se puede concluir que existen varios procesos disponibles para el tratamiento de cianuros según el nivel de concentración presentes. El tratamiento más indicado para soluciones concentradas es la descomposición electrolítica al igual que para soluciones medianamente concentradas. Para soluciones relativamente diluidas se emplea la cloración, pudiendo oxidar hasta 2 niveles, según los requerimientos necesarios. Si los enjuagues son usados apropiadamente, los efluentes de cianuro se pueden evaporar y reciclarlos sin originar ninguna descarga. La tabla 3.4 muestra un resumen de los procesos para el tratamiento de cianuros.

TABLA 3.4 RESUMEN DEL TRATAMIENTO DE CIANUROS [12]

Proceso de Tratamiento	Concentración Cianuros mg/l		Porcentaje de remoción
	Inicial	Final	
Cloración Alcalina hasta cianatos	28	2,0	92,9
	-	1,7	-
	-	0,1	-
Cloración Alcalina hasta CO <sub>2</sub> y N <sub>2</sub>	-	0,4	-
	700	0,0	100
	32,5	0,0	100
	1,3	0,25	80,7
Descomposición electrolítica	-	0,6	-
	40000 - 100000	0,1 - 0,5	99,99 +
Descomposición electrolítica	20	0,5	97,5
Ozonación	25	0,0	100
Proceso Kastone	350-400	0,3	99,99+

### 3.2 TECNOLOGÍAS PARA EL TRATAMIENTO DEL CROMO HEXAVALENTE

El cromo se encuentra en los sistemas acuosos en ambas formas, como cromo trivalente ( $\text{Cr}^{3+}$ ) y cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ ). Generalmente la fuente más grande de los residuos de cromo consiste en las aguas de lavado del baño de ácido crómico usado en la industria galvánica. El Cr(VI) prevalece cuantitativamente al Cr(III) y se encuentra como cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) y dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ).

El método más conocido para el tratamiento del cromo hexavalente consiste en la reducción a cromo trivalente, acompañada de una precipitación subsecuente como hidróxido de cromo trivalente. Dada la creciente exigencia de los límites permisibles, algunas industrias tienden a usar otros métodos como el intercambio iónico. La evaporación es siempre una técnica válida y económica para la concentración de cromatos y desechos de ácido crómico, evitando la depuración convencional, la aplicación de otros procesos, como el electroquímico y adsorción con carbón activado toman siempre mayor atención.

#### 3.2.1 EL O TRATAMIENTO [28]

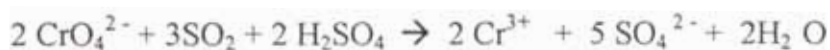
Se sabe que en una planta galvánica, un baño de cromado (especialmente de cromado duro) trabaja siempre en caliente (40-80°C) y es posible balancear las pérdidas de la evaporación natural utilizando el primer agua de lavado o tanque de recuperación, el reciclaje de las aguas crómicas se realiza por la simple lógica, ahorrando al mismo tiempo las pérdidas de la solución. La operación resulta mejor si el tipo de lavado de las piezas se hace sobre el mismo baño de cromado con el lavado tipo spray si la naturaleza del material lo permite. El procedimiento del reciclaje mencionado ayudará en todo caso a disminuir la carga o concentración del contaminante en general en las aguas de desecho de cualquier baño que trabaje en caliente. El tratamiento convencional reducción con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{NaHSO}_3$ , y precipitación con  $\text{NaOH}$ , puede en



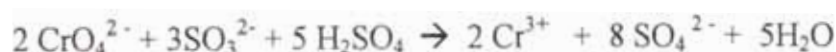
algunos casos llegar a un hecho paradójico [28] que por trazas de Cr (VI) en el efluente se puede producir en la descarga más de 1000 mg/l de sulfato de sodio: el agua descontaminada de Cr (VI) produce contaminación por excesiva salinidad!. Este hecho (la introducción de reactivos para la reducción) termina con inventar un costo verdaderamente inoportuno. Los autores sugieren reflexionar sobre este argumento.

### 3.2.2 REDUCCIÓN CON SO<sub>2</sub> Y SUS DERIVADOS

La reducción es la técnica que a valores de pH 2 y 3 se reduce el Cr (VI) a Cr (III), el agente reductor comúnmente usado es el SO<sub>2</sub> o cualquiera de sus derivados: (NaHSO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), para regular el pH se acostumbra usar el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La reducción del Cr (VI) mediante SO<sub>2</sub> se puede expresar por la siguiente reacción, asumiendo su presencia como ácido crómico:



Con sulfito:



La depuración de las aguas de lavado que contienen cromatos (10- 200 mg/l) y de los concentrados crómicos (10-100 g/l) se someten a este tratamiento, haciendo primero la acidificación, y luego la reducción. De la estequiometría, se deduce que por cada mg/l de Cr(III) es necesario 1,85 mg/l de SO<sub>2</sub>. La presencia de algunos metales como Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>4+</sup> y el oxígeno disuelto, ha demostrado que se requiere un mayor consumo del reductor, por tanto se debe considerar un exceso, como lo exige la misma cinética de reducción.

La reducción del Cr (VI) a Cr (III) no es completa, y la cantidad residual de Cr (VI) no reducido, depende del tiempo de reacción, pH de la mezcla, la temperatura,

concentración y tipo de reductor usado. La interdependencia de algunas de estas variables se muestra en la Fig. 3.5 [37] de la reducción del cromo con  $\text{SO}_2$ .

La figura 3.5 indica los tiempos de reacción necesarios para la reducción del cromo en presencia de un exceso de  $\text{SO}_2$  a varios pH, evidentemente se debe operar a pH menores que 4 ( generalmente se hace 2 y 3 ) se debe tener presente que la velocidad de reducción aumenta con la temperatura y con la relación en peso de  $\text{SO}_2/\text{Cr}$  (VI). Según OLIVERO [19] esta relación para una reducción óptima estará comprendido entre 2 y 3, porque a relaciones muy grandes se tiene un efecto retardador de la reacción.

Es evidente que no es simple la determinación exacta del  $\text{SO}_2$  requerido, razón por la cual se acostumbra usar instrumentos de precisión, al igual que para el cloración de los cianuros, aquí se necesita un electrodo para la medida del potencial redox, combinado con un pH-metro, dada la importancia que asume el pH en esta reducción.

Algunas plantas acostumbran hacer la reducción en dos etapas, la primera con  $\text{SO}_2$  u otro derivado como  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  etc, se reduce así la mayor parte de los cromatos, seguida por una segunda etapa usando como reductor la hidrazina que reducirá los cromatos residuales. Un esquema de una unidad de reducción del cromo hexavalente de muestra en la Fig. 3.6.

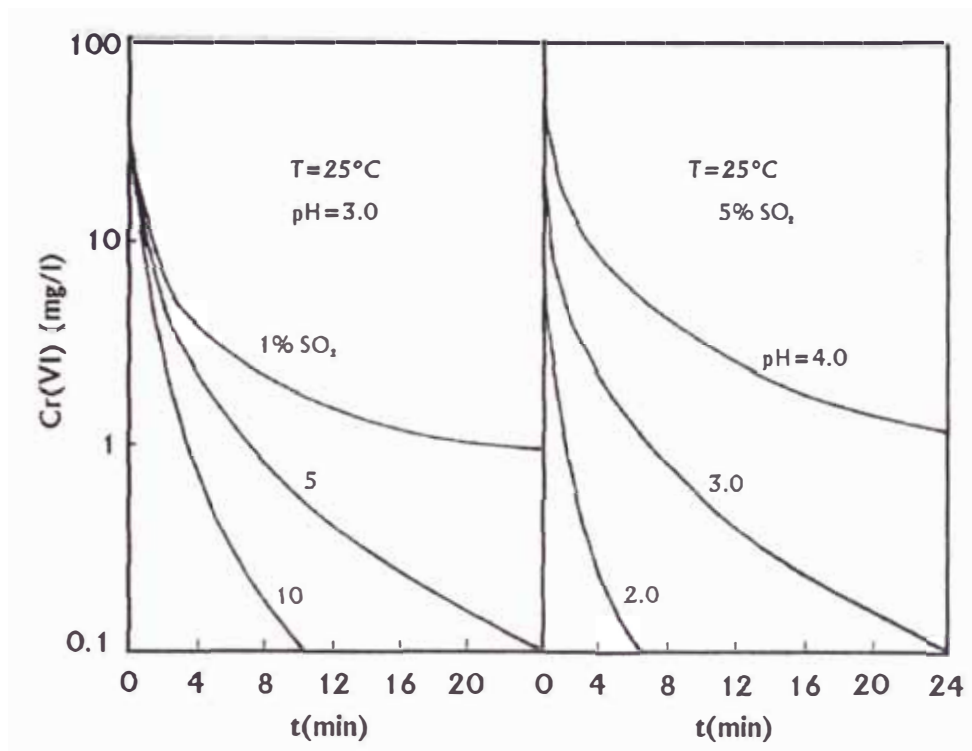


Fig. N° 3.5 EFECTO DEL EXCESO DE  $\text{SO}_2$  (%) Y EL pH EN LA CINÉTICA DE LA REDUCCION DEL CROMO (IV)

Las sales derivadas del  $\text{SO}_2$  se usarán en solución concentrada porque su requerimiento es mayor. La concentración final del Cr (VI) después de la reducción en 1 o 2 etapas varía según las condiciones operativas de 0,5 - 0,7 mg/l hasta un mínimo de 0,05 - 0,1 mg/l [30]. En algunos casos cuando se dispone de  $\text{FeSO}_4$  (industria siderúrgica), puede usarse el sulfato como reductor, el resultado será la gran cantidad de lodos producidos en la etapa posterior a la neutralización juntamente que los demás metales. Es difícil disminuir menos de 1 mg/l la concentración de Cr (VI) haciendo uso de  $\text{FeSO}_4$ . La ventaja de este método consiste en su independencia del pH.

De la fig. 3.5 resulta que la cinética de la reacción para una conversión prácticamente total no sobrepasa 30 minutos, sin embargo los tiempos de reacción

adoptados en una planta para la reducción varían de 20 a 90 minutos usando los productos del azufre, [12] y con el  $\text{FeSO}_4$  puede variar de 30 a 60 minutos.

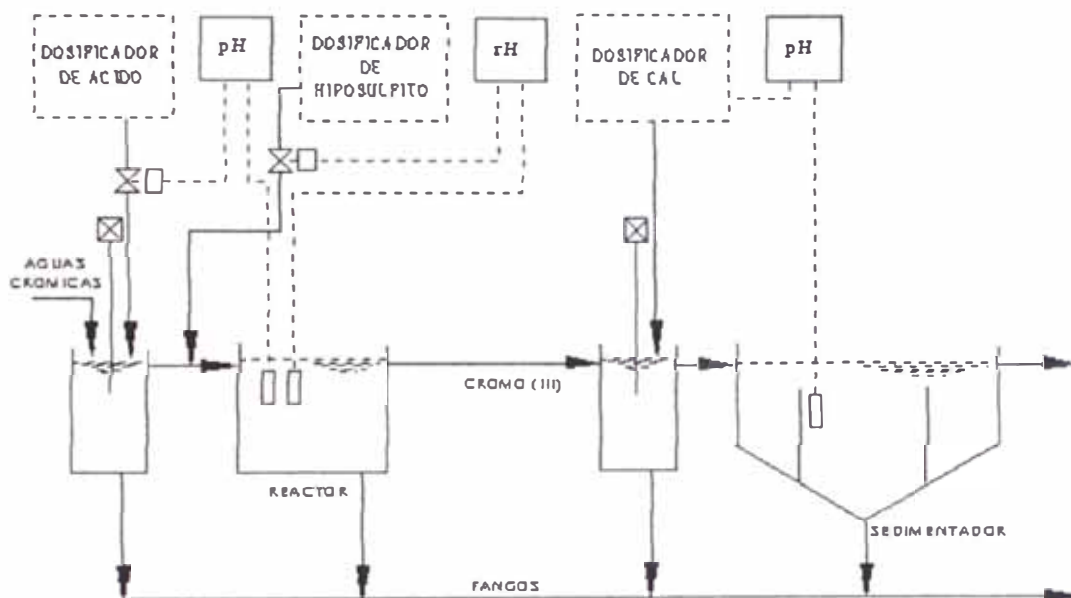


Fig. N° 3.6 UNIDAD DE REDUCCION Y PRECIPITACION DEL CROMO HEXAVALENTE.

Otro método patentado de reducción para soluciones crómicas relativamente diluidas, consiste en el uso de partículas de hierro metálico o recortes, el cual reduce el cromo, oxidándose directamente a  $\text{Fe}^{3+}$  [31], el proceso consiste en girar las partículas (recortes) de Fe metálico en un tambor forado dentro de la solución crómica. Se han obtenido residuos de 0,01 - 1,40 mg/l de Cr (VI), partiendo con alimentaciones que varían de 20 - 100 mg/l. El proceso es análogo a la cementación del cobre. Los Autores indican que la cinética de la reacción es influenciada por la concentración inicial de cromo, de la superficie de hierro metálico, del pH (2-3 pH óptimo) y de la velocidad de mezcla. La reacción química del proceso indica que la relación molar del cromo a hierro es 1 a 1, por tanto se tendrá menor cantidad de lodos producidos en relación a los otros métodos.



En la tabla 3.5 muestra los requerimientos y los lodos producidos para los procesos más comunes de reducción del cromo (VI).

TABLA 3.5. REACTIVOS USADOS Y LODOS PRODUCIDOS EN LA REDUCCIÓN DEL CROMO (VI)

( Kg reactivos requeridos o lodos producidos/100 Kg de ácido crómico reducido) [32]

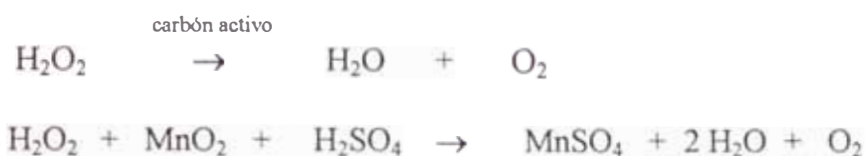
	Metasulfito de sodio Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (97%)	Bisulfito de sodio NaHSO <sub>3</sub>	Sulfito de sodio Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Dioxido de azufre SO <sub>2</sub>	Hidrosulfito de sodio Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Sulfato de hierro FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O
Agente reductor	147	156	189	261	97	834
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 66 °Be	80	80	160	--	--	316
Base						
Ca(OH) <sub>2</sub>	111	111	111	--	111	444
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	159	159	159	--	159	631
NaOH	120	120	120	120	120	480
Lodos producidos con:						
Ca(OH) <sub>2</sub>	307	307	307	--	307	1346
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	103	103	103	--	103	423
NaOH	103	103	103	103	103	423

### 3.2.3 REDUCCIÓN CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

C. FABJAN y P. BAUER [35] han estudiado la aplicabilidad del proceso de reducción por medio del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, para acelerar la reacción es necesario emplear un exceso de agua oxigenada pero que podría ser dañino en la fase sucesiva (precipitación del Cr (III) como hidróxido en medio alcalino) por una eventual reoxidación del Cr (III) en Cr (VI). Por tanto es necesario destruir el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> antes de neutralizar la solución para la precipitación. La reacción de reducción es:



El exceso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  puede descomponerse fácilmente por vía catalítica con carbón activo o con pirolusita ( $\text{MnO}_2$ ). En ambos casos el  $\text{H}_2\text{O}_2$  se descompone en  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2$ . La ventaja de este proceso consiste en no aumentar la salinidad del proceso como en los otros más comunes. El agua puede reciclarse directamente con un mayor contenido de  $\text{O}_2$ .



El manganeso (II) producto de la última reacción precipita como hidróxido en la fase sucesiva a pH 8,5 - 9 con lechada de cal. Este es un proceso que permite el tratamiento de soluciones concentradas, además el dosaje de agua oxigenada es simple. Actualmente es un proceso patentado.

### 3.2.4 PROCESOS ELECTROQUÍMICOS

La cementación es usada para reducir el Cr(VI) a Cr(III) según las reacciones en ambiente ácido que se puede aplicar a soluciones relativamente diluidas < 60 mg/l [42].



El proceso usa barras de Fe suspendidas en un reactor rotatorio forado por donde circula la solución a tratar, también es posible operar con una sal de Fe(II). La corriente eléctrica de ser acompañada con ánodos de hierro, la reacción produce hidróxidos de Cr(III) y Fe(III) que luego se separan por sedimentación, sin ninguna adición de otros reactivos. Se ha señalado un interesante método para recuperar el cromato o dicromato



oxidando el Cr(III) contaminante de los baños, a través de una celda electroquímica, utilizando ánodos de paladio y cátodos de níquel. El Proceso se lleva a cabo a 70° C y a un voltaje de 4,5 con una relación de superficies ánodo/cátodo de 30/1.

### 3..2.5 INTERCAMBIO IONICO

Se hace uso del intercambio iónico, demostrando ser un proceso económicamente posible desde el punto de vista de la recuperación, con resinas aniónicas se puede retener los cromatos y el cromo (III) con resinas catiónicas. Un factor crítico es el pH, a valores debajo de 4, la acción oxidante de los cromatos puede comprometer la resina. Se prefiere resinas fuertemente básicas aniónicas, que remueven los cromatos a pH 4,5-5 antes de los fosfatos y sulfatos [33]. Las resinas pueden tolerar concentraciones de cromo hasta 150-200 g/l como CrO<sub>3</sub>, se debe depurar primero las impurezas como Fe, Ni, Cu, Al y Cr (III) para lo cual se usa una columna especial para remover todos los metales mencionados, el producto se puede usar reciclando al baño de electrodeposición o antes se puede evaporar para una concentración mayor. (250-400 g/l CrO<sub>3</sub>).

Las aguas de lavado no presentan problemas a casi todos los tipos de resinas comunes. Las aguas se hacen pasar primero por un intercambiador de resinas débilmente básicas que remueven los cromatos. La regeneración de este intercambiador se hace con NaOH, por lo cual puede ser nuevamente tratado con un intercambiador catiónico ácido fuerte para finalmente recuperar el ácido crómico. Según MARQUARDT [34] se puede usar directamente un intercambiador aniónico básico débil, renunciando el intercambiador catiónico ácido fuerte.

### 3..2.6 OTROS PROCESOS.

La evaporación es una técnica que no se puede dejar de mencionar en el tratamiento del Cr(VI), esta siempre presente en la industria galvánica, es posible usar con todos los tipos de aguas de enjuague de los baños crómicos, a excepción de

aquellos que se podrían deteriorar químicamente con el uso. Los estudios experimentales de BERTORELLE [28] han demostrado que en todos los destilados obtenidos con la evaporación no se han encontrado ni trazas de cromo, hecho que asegura la eficiencia y validez de la operación. Como se ha hecho presente anteriormente la evaporación se usa en ciclo cerrado, es decir cuando se reciclan las soluciones crómicas incluido el vapor que dará una alta calidad del agua.

Para finalizar, se puede mencionar como otros proceso de tratamiento del Cr (VI), la ósmosis inversa de aplicación limitada. Las membranas más resistentes a las soluciones crómicas son de tipo polieteramídico que han resultado eficaces para la concentración y recuperación de dichas soluciones. Se requiere un control del pH por la posibilidad de comprometer hidrolizando la membrana.

Se ha usado el carbonato de bario para una precipitación directa del cromo como  $BaCrO_4$  [32] pudiendo posteriormente recuperar el bario y el cromo. Las sales de bario son costosas y no convienen efluentes cargados de bario. La sustitución de los baños de cromo (III) en lugar del clásico baño crómico, está tomando cada vez contaminan mayor importancia por tanto esta es una alternativa válida al no tratamiento de efluentes de Cr (VI).

### **3.3 TECNOLOGÍAS PARA EL TRATAMIENTO DE METALES**

Los metales, como el Cu, Ni, Zn, Fe, Cr, etc. se encuentran generalmente juntos en las aguas residuales de una planta galvánica, por lo tanto necesitan ser depurados o regenerados para su posible reutilización. El método más usado es la remoción, simplemente la eliminación por precipitación como sólidos insolubles, otros métodos consideran la recuperación de por lo menos un metal, dada la necesidad de optimizar la utilización de los recursos y sobre todo por el potencial tóxico que estos representan con su presencia en las aguas.

### 3.3.1 PRECIPITACIÓN CON HIDRÓXIDOS

Uno de los procesos más usados para la remoción de iones metálicos de las aguas es la precipitación como hidróxidos metálicos. Del producto de solubilidad, es posible encontrar el pH al cual precipita un metal como hidróxido para una concentración del metal iónico en solución. En la figura 3.7 se muestra la solubilidad de algunos iones metálicos a diferentes pH. Con la ayuda de este diagrama se puede encontrar la concentración residual del metal a un pH dado. La tabla 3.6 resume el producto de solubilidad de los hidróxidos metálicos más comunes.

Tabla 3.6 VALORES DEL pKs A TEMPERATURA AMBIENTE

HIDRÓXIDOS METÁLICOS  $pK_s = -\log K_s$ ,  $K_s = [M^{2+}][OH^-]^2$

SULFUROS METÁLICOS  $pK_s = -\log K_s$ ,  $K_s = [M^{2+}][S^{2-}]$

IONES METÁLICOS	pKs	pKs
	HIDROXIDO	SULFURO
Cu <sup>2+</sup>	18,2	44,1
Zn <sup>2+</sup>	16,2	22,9
Ni <sup>2+</sup>	14,2	23,8
Co <sup>2+</sup>	15,0	25,5
Fe <sup>2+</sup>	14,5	18,4
Mn <sup>2+</sup>	13	14,8
Cd <sup>2+</sup>	13,9	28,4
Al <sup>3+</sup>	31,7	
Cr <sup>3+</sup>	27,9	
Sn <sup>2+</sup>	24,2	25

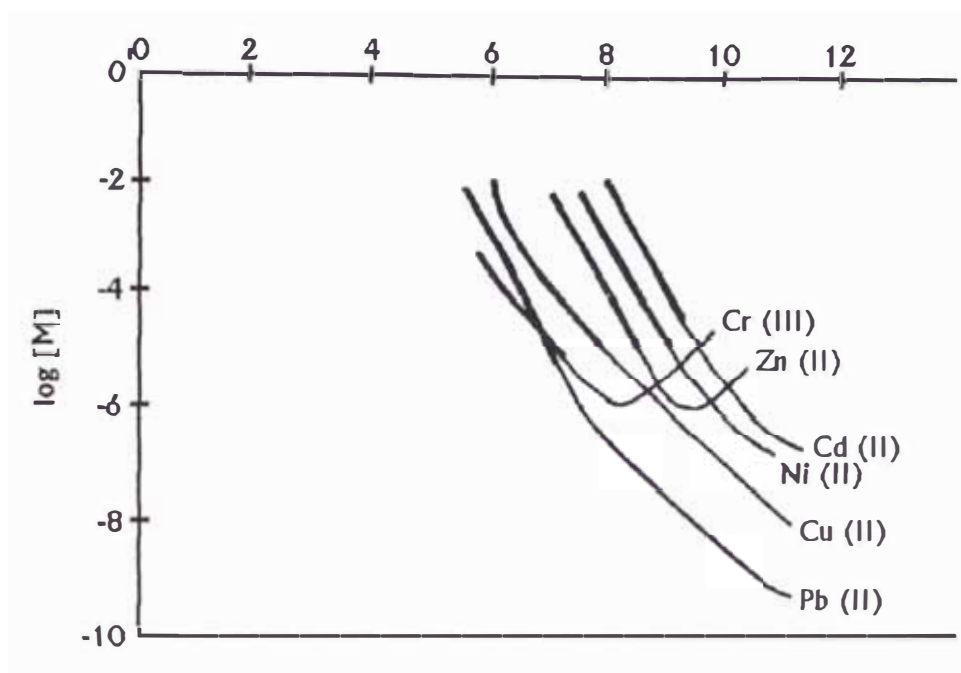


Fig. N° 3.7 SOLUBILIDAD DE HIDROXIDOS METALICOS Vs pH

Para algunos metales (aluminio, cromo), la formación de precipitados es una transformación lenta como proceso de remoción. En tales casos a un pH dado, la concentración residual del ion metálico en solución puede resultar mayor de aquella prevista por el equilibrio termodinámico. El fenómeno se debe a mecanismo de formación de precipitados que prevé la nucleación y el crecimiento de unidades macromoleculares con densidad de carga cada vez menor, hasta la formación del verdadero precipitado [36].

Algunas veces se han encontrado concentraciones finales inferiores a las teóricas prevista por el producto de solubilidad, el mecanismo de tal comportamiento todavía no ha sido aclarado completamente, pero al parecer se debe esencialmente a los fenómenos de coprecipitación. Se debe tener presente que algunos metales tienen comportamiento anfótero que tienen la característica de redisolverse en ambiente alcalino. (Fig.3.7)

A veces sucede que los precipitados formados (por ejemplo: Los de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  que se obtiene cuando se tratan soluciones de decapado ) Tienen una velocidad de

sedimentación muy baja, además los lodos producidos por la precipitación son muy voluminosos y difíciles de deshidratar. En estos casos el tratamiento de coagulación-floculación, con las sales de Aluminio o hierro y de polielectrolitos, permite obtener precipitados fácilmente sedimentables y deshidratables.

La precipitación de un metal esta influenciada por la temperatura, la concentración del mismo, y del pH, cuando precipitan varios metales simultáneamente, un metal no siempre precipita al pH establecido por el producto de solubilidad, pueden influenciar otros factores que es necesario tomar en cuenta.

### 3.3.1.1 FUERZA IÓNICA

De las consideraciones hechas, se ha supuesto que los demás iones no tienen influencia en la precipitación, sin embargo es necesario considerar la fuerza iónica ( I )

$$I = \sum \frac{1}{2} CZ^2 \quad (a)$$

Donde C es la concentración molar de los iones considerados con su carga respectiva Z. Con la fuerza iónica, es posible encontrar el coeficiente de actividad f, de:

$$- \text{Log}f = 0,5 \cdot Z^2 \sqrt{I} / (\sqrt{I} + 1) \quad (b)$$

La tabla 3.7 muestra los coeficientes de actividad para diferentes cargas de los iones considerados, calculados con la ecuación (b)

TABLA 3.7 COEFICIENTES DE ACTIVIDAD  $f$  PARA FUERZAS IÓNICAS DIFERENTES

$I$	$\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$	$f$ para $z=1$	$f$ para $z=2$	$f$ para $z=3$
0	0	1,00	1,00	1,00
0,001	0,03	0,97	0,87	0,73
0,002	0,04	0,95	0,82	0,64
0,005	0,07	0,93	0,74	0,51
0,01	0,09	0,90	0,66	0,40
0,02	0,12	0,87	0,57	0,28
0,05	0,18	0,81	0,43	0,15
0,1	0,24	0,76	0,33	0,10
0,2	0,31	0,70	--	--
0,5	0,41	0,62	--	--

El producto de solubilidad es cambiado por la presencia de otros iones, la actividad  $a = f \cdot C$  reemplaza  $C$ , disminuyendo el producto de solubilidad.

### 3.3.1.2 FORMACIÓN DE COMPLEJOS

La precipitación está también influenciada por la formación de complejos. Los ligandos (compuestos que forman complejos) pueden ser  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CN}^-$ , EDTA etc, forman complejos solubles muy estables con los iones metálicos.

Por tanto para remover los metales por precipitación, conviene primero eliminar los posibles complejos. Si  $L$  es el ligando y  $M$  es el metal, la formación del complejo puede escribirse:



La constante de equilibrio  $K_c$  está dada por

$$K_c = \frac{[M(L)_n]}{[M][L]^n}$$



La tabla 3.8 muestra los valores de  $K_c$  para la formación de algunos complejos en general.

TABLA 3.8 CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS METÁLICOS MÁS COMUNES.

Ion Metálico	Cianuro	Amoniaco	EDTA
$Fe^{2+}$	36,0	-	14,3
$Cu^{2+}$	27,3	12,6	18,8
$Zn^{2+}$	16,4	9,1	16,5
$Ni^{2+}$	22,0	8,5	18,6

### 3.3.1.3 EFICIENCIA

La eficiencia del proceso de remoción de metales por formación de hidróxidos insolubles puede mejorarse con fenómenos de absorción y coprecipitación, estos fenómenos pueden realizarse por la adición de cloruro férrico a las aguas a tratar, muchos metales forman precipitados mixtos con el  $Fe(OH)_3$  y pueden ser absorbidos por los flocs de hidróxido férrico. La adición del cloruro férrico no ocasiona cambios de diseño, se usan los mismos equipos tradicionales (neutralización, floculación, sedimentación).

Además la eficiencia depende de varios factores: Tipo de metales presentes como se a visto, la concentración inicial, pH, y dosaje del Fe. Las dosis mínima del  $FeCl_3$  es 10mg/l.

Es evidente que el pH se debe mantener en condiciones alcalinas, un pH óptimo está comprendido entre 9 y 9,5 [36], aumentando la dosis, se tiene un aumento de los fenómenos de absorción y coprecipitación, mejorando la sedimentabilidad de los sólidos. El límite superior del dosaje de  $FeCl_3$  está limitado por las consideraciones económicas que implican el costo del reactivo y los costos de disposición de lodos producidos.

#### 3.3.1.4 APLICACIONES

La precipitación de hidróxidos es usada en la industria de los recubrimientos metálicos para precipitar y depurar metales como: Hierro, plomo, estaño, cobre, Zinc, cadmio, aluminio, mercurio, manganeso, cobalto, antimonio, arsénico, berilio, y cromo (III). El proceso es también aplicable a sustancias que pueden transformarse en sólidos insolubles como jabones, fosfatos, fluoruros y otros

La precipitación por hidróxido es una técnica de eficiencia comprobada cuando se opera a temperatura ambiente. Se prefiere usar la cal  $\text{Ca(OH)}_2$  como agente neutralizador, por su bajo costo, la cantidad de lodos formados serán voluminosos y se debe remover periódicamente del sedimentador para evitar la acumulación.

Se debe tener presente, que para hacer una remoción de metales por precipitación como hidróxidos presentes en un proceso, previamente se hará un pretratamiento para la eliminación de los interferentes como los complejos (cianuros y otros), y el cromo hexavalente tal como se ha visto precedentemente.

#### 3.3.1.5 CONSUMO DE REACTIVOS

Además del uso de la cal como neutralizador del proceso de precipitación se pueden usar otros, la diferencia es que por ejemplo usando el  $\text{NaOH}$  se producirán menos lodos, el costo del reactivo y los costos de operación en la disposición de lodos, determinarán en definitiva el reactivo seleccionado. En la tabla 3.9 se reporta la cantidad de diferentes reactivos necesarios para la precipitación de 100 kg de diferentes metales iónicos.

**TABLA 3.9 REQUERIMIENTO TEÓRICO DE REACTIVOS (KG)  
PARA LA PRECIPITACIÓN DE 100 KG DE METAL IÓNICO**

Reactivo Usado	Ion Metálico Precipitado					
	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
CaO	100	150	88	96	162	86
Ca(OH) <sub>2</sub>	134	201	116	126	213	114
NaOH	144	216	126	136	231	122
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	190	285	168	181	307	162
MgO	73	110	63	69	117	62
Mg(OH) <sub>2</sub>	105	158	92	100	169	90

### 3.3.2 PRECIPITACIÓN CON SULFUROS

Como se sabe, la precipitación de los metales es posible con sulfuros al igual que con hidróxidos, la adición de sulfuros se hace previo un control del pH. El empleo de sulfuros, por tener una menor solubilidad que los hidróxidos correspondientes hace que la remoción de los metales tenga mayor eficiencia.

La demostración de su menor solubilidad se muestra en la Fig. 3.8, de la misma manera se reporta el producto de solubilidad de algunos sulfuros en el Tabla 3.6.

Como reactivo se usa generalmente el Na<sub>2</sub>S o NaHS solubles, o una sal insoluble de FeS como una especie de lodo. En el primer y segundo caso se tiene las reacciones correspondientes:



Además de su mayor grado de depuración se tienen las siguientes ventajas:(40)

- Es posible reducir el Cromo (VI) en una sola etapa.
- Es posible precipitar complejos metálicos sin demolición previa de estos.
- El control del pH no es crítico porque los sulfuros son insolubles en un amplio rango de pH.
- Debido a su mayor grado de depuración por la menor solubilidad de los sulfuros, requiere de una sola etapa cuando existen varios metales por precipitar, a diferencia de la precipitación de los hidróxidos que puede requerir varias etapas .

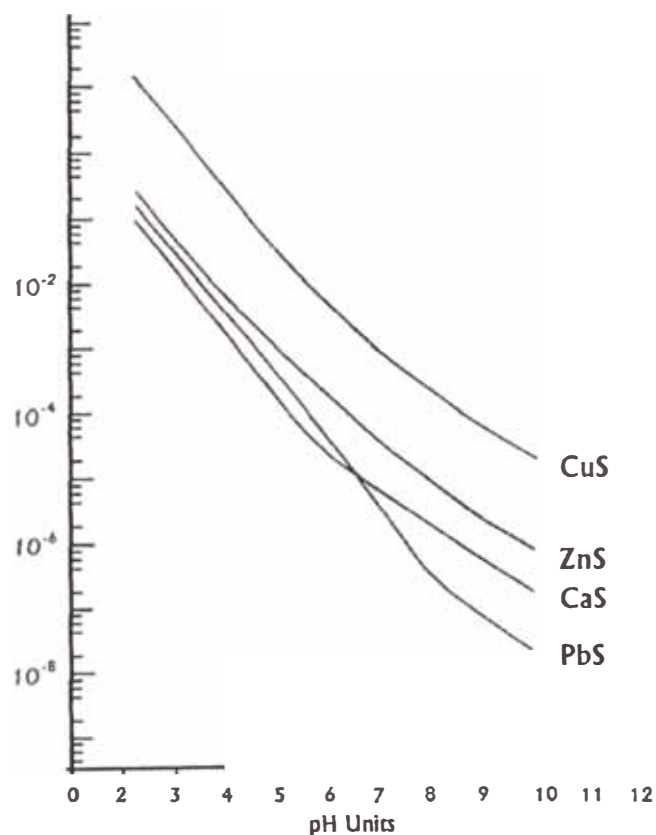


Fig 3.8 La solubilidad de los sulfuros metálicos con el pH

La precipitación de sulfuros se realiza en las siguientes etapas: neutralización, adición del sulfuro, floculación y precipitación, flotación o concentración en un filtro tubular. La remoción de los precipitados por sedimentación es difícil porque

el tamaño de la partículas es pequeño, por tanto el uso de floculantes es crítico. La cantidad de sulfuro añadido es controlado por el concentración de sulfuros en el efluente del clarificador, para ello es necesario un medidor del potencial redox; la sobredosis causa la formación del  $H_2S$  tóxico y un olor característico. Se ha reportado también que una sobredosis causa una disminución de la eficiencia de remoción probablemente por la formación de precipitados coloidales muy finamente divididos. (40)

Cuando se hace uso de la sal de hierro insoluble, esta se disocia según su producto de solubilidad, dado que el  $FeS$  es uno de los sulfuros más solubles, todos los demás sulfuros metálicos precipitarán ha expensas de una adicional disolución del  $FeS$ . Se debe prestar atención en el uso de sulfuros, cualquier exceso o una ligera acidificación del efluente será suficiente para la formación del  $H_2S$ . Por tal motivo se acostumbra oxidar los sulfuros remanentes en sulfatos antes de descargar los efluentes. Un método consiste en utilizar aire insuflado en un tiempo de reacción mínimo de 30 minutos.

La recuperación de un posible metal de interés (metal precioso), la reducción del cromo (VI), la destrucción de los cianuros, y la remoción de los aceites se deben realizar siempre antes del tratamiento de los metales por precipitación química.

### **3.3.3 OTRAS TECNICAS**

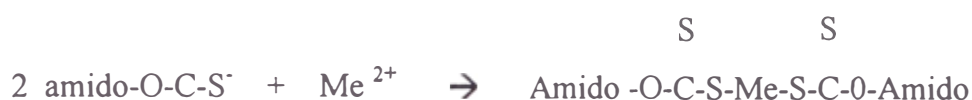
Además de la precipitación tradicional con cal, soda o sulfuros se han propuesto otras alternativas que se describen interes como la precipitación del mercurio y otros metales con xantatos de amido, o de celulosa y la extracción por solventes orgánicos.

#### **3.3.3.1 PRECIPITACION CON XANTATOS DE AMIDO**

Esta es una técnica que ha sido experimentada, requiere la preparación previa del xantato. El xantato de amido se obtiene fácilmente haciendo reaccionar el amido

con soda y sulfuro de carbono a temperatura ambiente por 3 horas. El proceso puede aplicarse por 2 métodos diferentes según los usos del xantato soluble o insoluble.

El primero desarrollado por Marani y otros [37], el xantato de amido soluble (SSX) se añade a la solución a tratar en un reactor de agitación veloz. En tales condiciones se forman los xantatos de metales insolubles, según la reacción:



No se conocen datos de solubilidad de los amido-xantatos metálicos pero se sabe que es posible remover completamente los metales:  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Ag}^+$ .

El otro procedimiento utiliza el xantato de amido insoluble (ISX) preparado por métodos similares al xantato soluble, después de una adecuada reticulación del amido natural con epíclorhidrina. El ISX actúa como una resina aniónica, que puede ser utilizado en operaciones batch, o se puede usar una columna tipo intercambio. Ambos procedimientos no requieren exceso de xantato con respecto al requerimiento estequiométrico.

### 3.3.3.2 EXTRACCIÓN POR SOLVENTE

La mayoría de los metales pesados pueden recuperarse de la solución acuosa por extracción. El metal iónico, forma complejos, por ejemplo por reacción con el  $\text{Cl}^-$ , y estos complejos se extraen con un solvente orgánico. Es posible separar metales diferentes utilizando diferentes concentraciones del ligando, el cálculo se basa en las siguiente ecuación combinada de equilibrio:

$$K = [\text{M}]_{\text{org}} / [\text{L}][\text{M}]$$



donde  $[M]_{org}$  es la concentración total del metal en la fase orgánica,  $[L]$  y  $[M]$  son concentraciones del ligando y el metal en fase acuosa en equilibrio,  $K$  una constante que depende de la temperatura. Al aumentar la concentración del ligando  $L$ , e incrementando el volumen de la fase orgánica,  $[M]_{org}$  aumenta y  $[M]$  disminuye.

La Fig. 3.9 muestra la eficiencia de extracción con la concentración del cloruro para diferentes metales iónicos. Estos cálculos están basados para un mismo volumen de solvente orgánico y agua tratada.

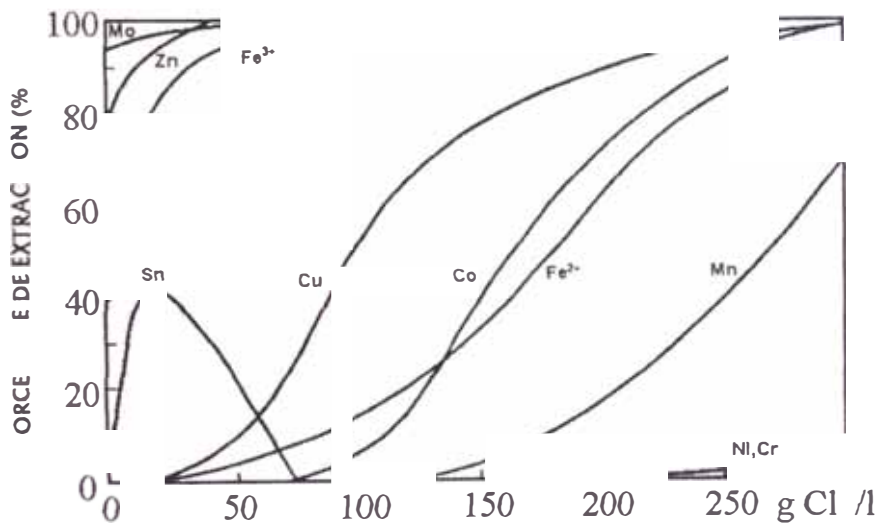


Fig. N° 3.9 Eficiencia de extracción Vs. Concentración del Cloruro (Cl)

## CAPITULO IV

### TECNOLOGÍAS DE REGENERACIÓN Y RECUPERACIÓN

#### 4.1 GENERALIDADES

Los costos de los materiales (baños y materiales), y el de tratamiento de desechos en la industria galvánica son elevados si se tiene en cuenta la segregación de las corrientes en la cual se trabaja, en cada corriente de los efluentes por lo general se pierden cantidades apreciables de los materiales empleados. Por otra parte, el costo del tratamiento necesario de los efluentes es otro rubro que aumenta el costo total del producto, razón por la cual se ha pensado en la regeneración y/o recuperación de los materiales obteniéndose buenos resultados.

La tecnología actual nos ofrece algunos métodos para regenerar y recuperar los materiales que podrán ser reutilizados en el proceso, estas tecnologías que incluyen la evaporación, ósmosis inversa, intercambio iónico, electrodiálisis, y procesos electrolíticos pueden ser considerados cuando no son disponibles posibles líneas de recubrimiento a costos menores y poco contaminantes, o cuando no sea posible hacer otras modificaciones de enjuague y reciclaje competentes. Sin embargo el tipo de sistema de purificación en una situación dada depende entre otras cosas, del tipo de baño o de los componentes que se desea recuperar. En la Tabla 4.1 se muestra las aplicaciones de cada tecnología de recuperación usada en los baños más usados.

Para entender mejor los procesos de regeneración, es necesario tener en cuenta las técnicas de enjuague y su minimización de la aguas producidas, el arrastre de la solución producida en dicha operación y otros conceptos. A continuación se desarrollan estos conceptos básicos en las tecnologías de regeneración .

TABLA 4.1 APLICABILIDAD DE LAS  
TECNOLOGÍAS DE RECUPERACIÓN A LOS BAÑOS MÁS USADOS

PROCESOS	Cromo decorativo	Cromo duro	Níquel	Cd (CN)	Zn (CN)	Zn (Cl)	Cu (CN)	Ag
Evaporación	*		*	*	*	*	*	*
Electrodiálisis			*	*	*	*	*	*
Osmosis inversa			*		*		*	
Intercambio iónico	*		*					*
Procesos electrolíticos			*	*	*	*	*	*

#### 4.1.1 PRINCIPIO DEL TANQUE DE LAVADO

Considerando el tanque de lavado de la Fig. 4.1. situada inmediatamente después del baño electrolítico, se asume un flujo continuo de agua fresca para mantener constante la concentración. La carga con las piezas de trabajo una vez que salen del baño electrolítico se sumerge al tanque de lavado juntamente que a una fracción de líquido concentrado por adherencia a las piezas, esta fracción es llamada “arrastre”, y es la responsable de la generación de aguas contaminadas. De la misma manera cuando el lavado termina, es decir cuando la solución del tanque de lavado diluye toda la solución concentrada arrastrada por las piezas, se produce otro arrastre de la misma magnitud en volumen, una vez que salen las piezas del tanque de lavado pero con concentración diferente

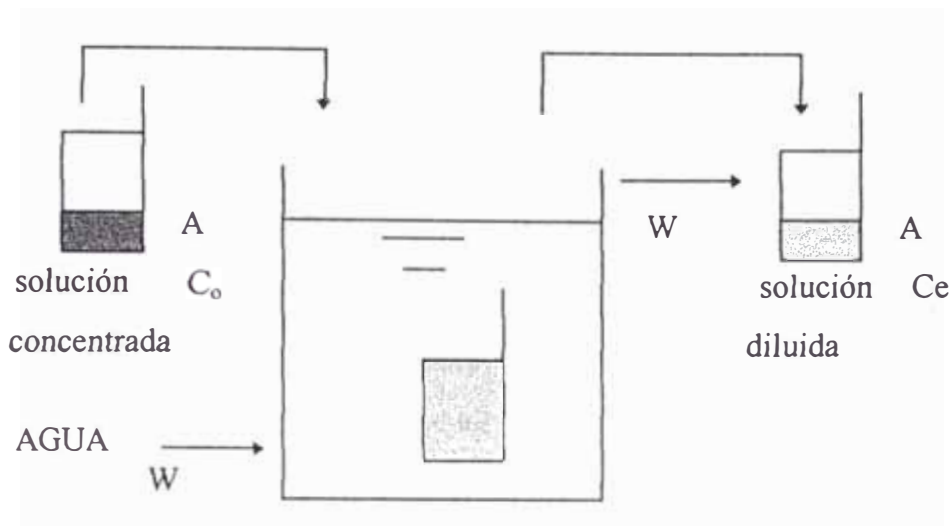


FIG 4.1 PRINCIPIO DEL TANQUE DE LAVADO

A : Arrastre de líquido (l/h) en un proceso continuo.

Co : Concentración de la solución concentrada g/l

Ce : Concentración de enjuague o equilibrio g/l

W : Flujo del agua de enjuague l/h

Aplicando un balance de materia para el componente en estudio se tiene

$$r = Co/Ce \quad (1)$$

Donde r es la relación del flujo del agua de enjuague y el arrastre producido (W/A) .

“r” es conocido como criterio de enjuague.

Este modelo asume que el enjuague requiere un tiempo de residencia suficiente para alcanzar una mezcla total de la solución, para lo cual el tanque será agitado continuamente

#### 4.1.2 SISTEMAS DE ENJUAGUE

Existen varios sistemas de enjuague que pueden ser usados, es de suponer que cuanto más tanques de lavado se usan, mejor será la calidad de lavado, en la Fig. 4.2, se

muestra los sistemas usados, se ha escogido tres tanques de enjuague, pudiendo ser más siempre y cuando la economía y la disponibilidad de espacio lo permitan.

Por practicidad y economía en el ahorro de la solución del baño electrolítico, el primer tanque de enjuague se acostumbra usar para la recuperación de tal solución, es decir una vez concentrada se devuelve al tanque de proceso para reponer las pérdidas por arrastre y evaporación.

#### **4.1.3 MINIMIZACION DE LAS AGUAS DE ENJUAGUE**

El enjuague es usado para disminuir la concentración de aguas contaminantes adheridos a la superficie de las piezas cuando sale de un tanque de electrodeposición, hasta un nivel aceptable en la calidad de lavado final, o para el reinicio de un siguiente ciclo de electrodeposición.

Con un gran potencial para la minimización de las aguas de enjuague que siguen a los baños de electrodeposición, se puede llegar a ahorrar más del 90% del consumo de agua requerido con la misma calidad de lavado.

En una planta galvánica de proceso continuo, por cada tanque de proceso al igual que por cada tanque de lavado pasa una unidad de carga (gancho, soportes o tambores) en una unidad de tiempo aproximadamente constante. Para mantener un lavado aceptable de las piezas, requerido o deseado por el proceso; se debe mantener el tanque de enjuague con la misma concentración constante requerida o deseada por el proceso mencionado. A este requerimiento es necesario mantener un flujo de agua fresca en el tanque de lavado con descarga continua luego de una mezcla total de la solución.

La cantidad de agua requerida para diluir la solución de enjuague dependerá de la concentración del baño electrolítico, de la concentración de las aguas de enjuague y de la eficiencia de contacto entre la pieza y el agua.

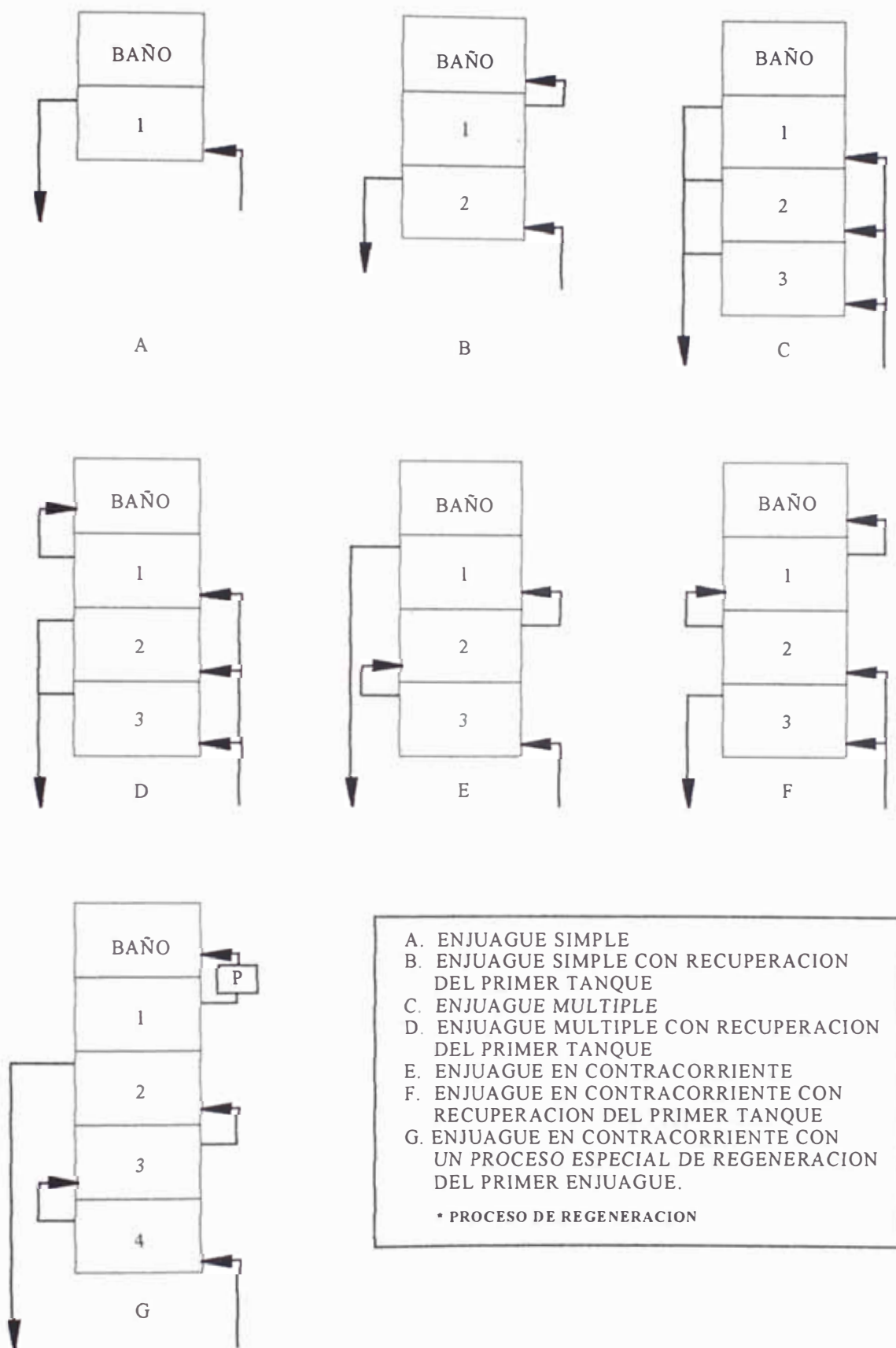


Fig. N° 4.2 SISTEMAS DE ENJUAGUE USADOS EN GALVANICA.



#### 4.1.4 LAVADO MÚLTIPLE EN CONTRACORRIENTE

Con el sistema de lavado en contracorriente, el agua se alimenta en la última posición de lavado y recorre en sentido contrario al proceso seguido por las piezas de trabajo, al final el agua es descargada en el primer tanque de enjuague, con esto la solución extraída por arrastre de las piezas se diluye progresivamente y llega extremadamente diluida al último tanque de agua prácticamente pura, sin necesidad de un empleo excesivo del agua. En la Fig. 4.3 se muestra el sistema de lavado múltiple con 3 tanques, en contracorriente.

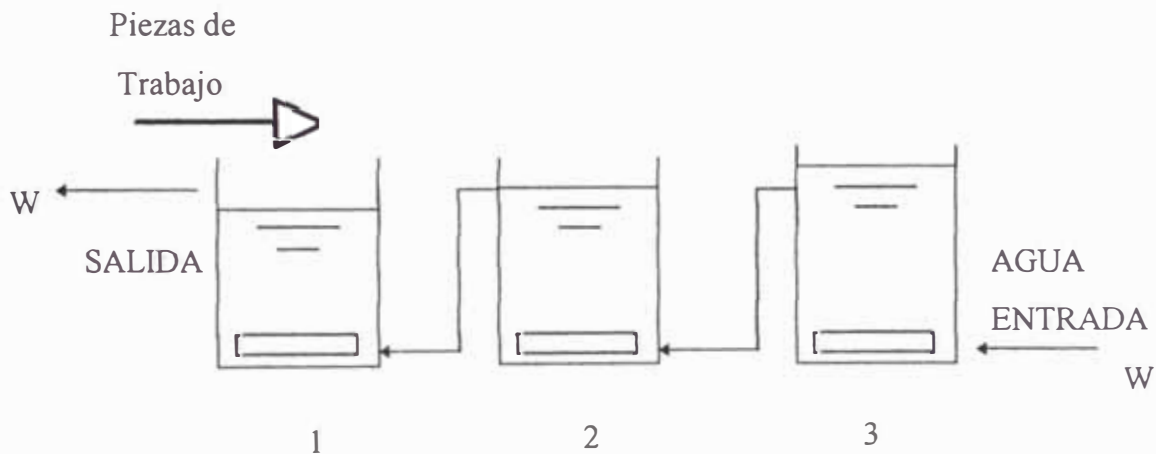


FIG. 4.3 LAVADO MÚLTIPLE EN CONTRACORRIENTE

Aplicando un balance de materia para el componente estudiado a todo el sistema de tanques de enjuague, se demuestra que la relación empleada para un solo tanque de lavado, (1) se convierte en :

$$r = (C_o/C_n)^{1/n} \quad (2)$$

Donde :  $r = W/A$  relación del volumen de agua de enjuague al volumen de arrastre.

$C_o$  = concentración de la solución de proceso

$C_n$  = concentración requerida en el último tanque

$n$  = número de tanques de enjuague

La relación (2) es válida suponiendo una completa mezcla en cada tanque para lo cual deberá promoverse una agitación constante con el movimiento de las piezas o mediante aire insuflado por la parte inferior del tanque.

Manteniendo una relación de dilución constante por ej. de 1000 o sea,  $C_0/C_n = 1000$ , podemos resumir :

n	1	2	3
W/A	1000	31,6	10
$C_0/C_n$	1000	1000	1000

Es decir el flujo de agua de enjuague se reducirá de 1000 a 10 usando 3 tanques de enjuague, asumiendo que el arrastre (A) sea por ej. 1 l/h será necesario un flujo de agua de enjuague de solamente 10 l/h en vez de 1000 l/h, se nota la gran reducción del uso de agua con la misma calidad de lavado o dilución De la misma manera, manteniendo constante el flujo de agua de enjuague por ej. de 100 l/h por cada litro de solución arrastrada, resumimos :

n	1	2	3
$C_n/C_0$	0,01	0,0001	0,000001
W/A	100	100	100

Se observa que la dilución aumenta exponencialmente como predice la ecuación (2) con el uso de solamente 2 tanques de enjuague a 100 l/h de alimentación, la solución llega a diluirse 10,000 veces, un ej. práctico en el baño clásico de cromado que puede llegar hasta una concentración crómica de 400 g/l. Por otra parte se sabe que a concentraciones de enjuague mayores a 37 mg/l., la superficie del cromado presenta

imperfecciones, entonces la relación de dilución en este caso es :  $400/0,037 = 10800$ , asumiendo el arrastre un valor de 1 l/h, con un solo tanque de enjuague será necesario :  $W/A = (C_o/C_n)^{1/n} \rightarrow W = 1 \text{ l/h} \cdot 10800$  ;  $W = 10800 \text{ l/h}$ .

Es decir 10,800 l/h de agua de enjuague. Usando 3 tanques será:

$$W = 1 \text{ l/h} \times (10800)^{1/3}$$

$$W = 22 \text{ l/h}$$

Se reduce grandemente la cantidad de agua necesaria, este es el sistema de enjuague óptimo minimizando el consumo de agua. Para un arreglo de tanques en serie cada uno de ellos alimentados con agua fresca, el cálculo será el mismo pero el flujo total necesario será multiplicado por el número de tanques. En el ejemplo descrito anteriormente el requerimiento total de agua sería  $3 \times 22 \text{ l/h} = 66 \text{ l/h}$  para un arreglo en el que cada uno de los 3 tanques es alimentado con agua fresca.

El enorme ahorro de agua, y por consiguiente el gran ahorro en el posible tratamiento de efluentes ilustrados de este ejemplo no son teóricos, es un hecho probado y verificado de la viva experiencia. Para su instalación se requiere del espacio disponible, cada tanque debe tener las mismas dimensiones del tanque de proceso.

#### 4.1.5 DETERMINACIÓN DEL ARRASTRE

El método más sencillo y directo para determinar la cantidad de solución adherida por arrastre, consiste en usar un tanque de lavado lleno de agua fresca inmediatamente después del tanque de proceso electrolítico, se debe operar por un breve periodo sin cambiar el agua, es decir estáticamente (4 horas será suficiente, dependiendo del flujo de material en trabajo). Durante tal periodo se debe mantener una vigorosa agitación manual o mecánica mediante aire. Al final se hace un análisis del contenido del contaminante en el tanque de lavado. Si  $C_o$  es la concentración de éste en el tanque de proceso (baño),  $C_n$  es la concentración del tanque de lavado después que hayan pasado  $n$  unidades de carga con las piezas de trabajo (gancheros, soportes, o

tambores) por dicho tanque, y por último  $V$  es el volumen del tanque de lavado. El volumen de líquido adherido por arrastre (valor medio) por cada unidad de carga será:

$$A = V \times C_n / n \cdot C_o \quad (3)$$

Donde:  $A$  y  $V$  en litros  
 $C_n$  y  $C_o$  en g/l

Para la relación (3) se ha supuesto que en todas las cargas, es decir todo el material de trabajo (piezas) son del mismo material y forma, además el mismo número de piezas por carga, de esto se puede resumir un mismo volumen de líquido adherido a la superficie por unidad de superficie del material en trabajo.

## 4.2 CICLOS USADOS EN LOS PROCESOS DE RECUPERACIÓN.

Cada uno de los procesos mencionados al inicio del capítulo se pueden aplicar en sistemas de ciclo abierto o sistemas de ciclo cerrado. Un sistema de ciclo cerrado es aquel en el cual, el efluente purificado sirve de alimentación al último tanque de enjuague (Fig. 4.4). En estos casos pequeñas cantidades de aguas de enjuague se envía al tratamiento, porque se requieren siempre purgas de las unidades de recuperación.

En casos donde la calidad del efluente final de enjuague sea más importante, se puede usar el ciclo abierto, ósea, se trata el efluente final separadamente, y el efluente purificado de la unidad de recuperación se alimenta al tanque de enjuague próximo al último del efluente final. ( Fig. 4.5 )

El uso de las unidades de recuperación requiere una disminución del flujo de enjuague a un nivel económicamente procesable. Por tanto el uso del enjuague múltiple en contracorriente es crítico.

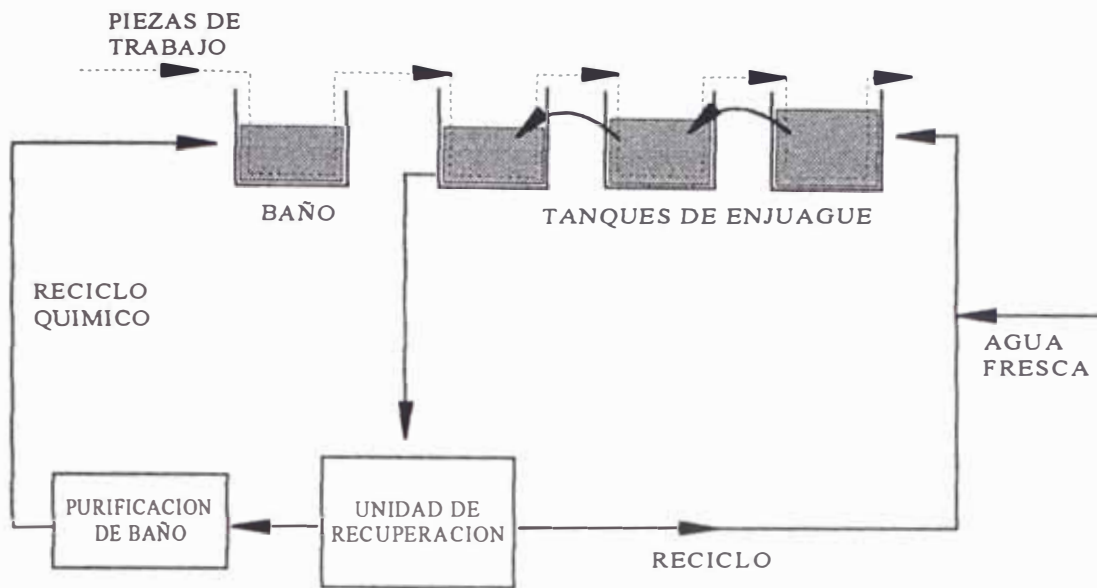


Fig. No. 4.4 SISTEMA DE RECUPERACION EN CICLO CERRADO

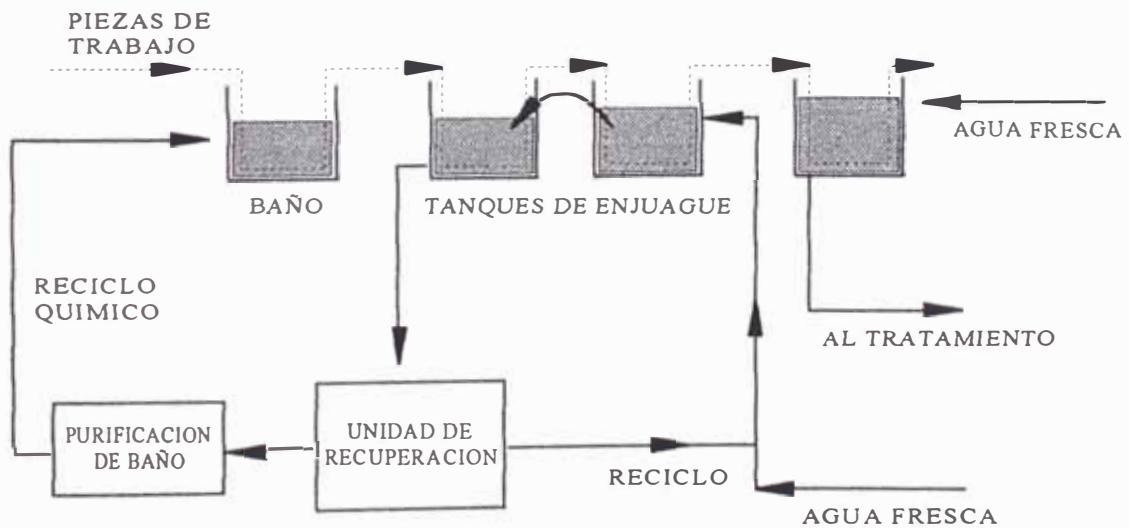


Fig. No. 4.5 SISTEMA DE RECUPERACION EN CICLO ABIERTO

### 4.3 EVAPORACIÓN

En los procesos de recuperación y regeneración, los cuales ya se ha mencionado, la evaporación brinda un manera de poder realizarlo. Las descargas de los lavados o enjuagues de los baños galvánicos, se pueden considerar soluciones diluidas antes de tomarlas colmo aguas contaminadas. Se ha pensado por tanto concentrarlas mediante la evaporación. Esta operación resuelve muchos problemas de contaminación en cuanto no permite la depuración o destrucción química de los componentes de un baño, concentrando las soluciones hasta aquella deseada, para operar otra vez.

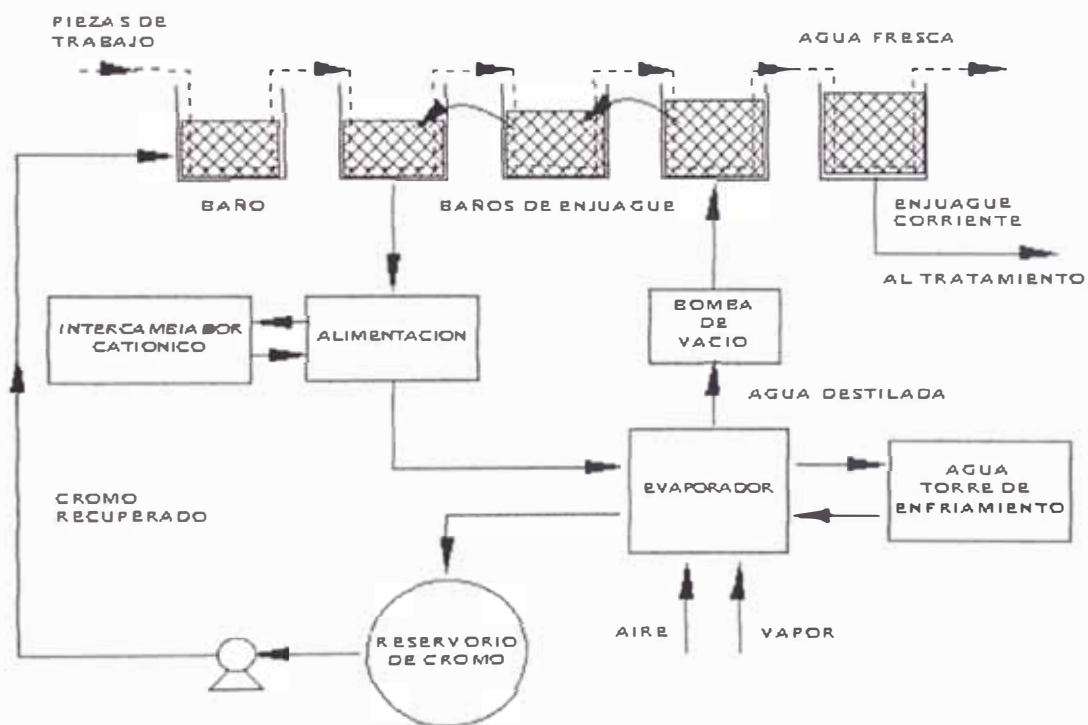


Fig. No. 4.6 SISTEMA DE RECUPERACION DEL CROMO CON EVAPORADOR EN CICLO CERRADO

La evaporación ha demostrado ser una de las técnicas más idóneas para la recuperación de materiales, con eficiencia en casi la totalidad de baños usados. La Fig. No. 4.6 muestra un sistema de recuperación de ciclo cerrado por evaporación de un baño de cromado con 3 tanques de enjuague en contracorriente. Este sistema incluye

una columna de intercambio iónico para evitar la acumulación de impurezas metálicas ( metales disueltos en el proceso y el excesivo Cr(III) presentes).

En la industria se utilizan evaporadores a presión atmosférica, al vacío y a película, cada uno de ellos dotado de determinadas características de intercambio térmico, de consumo energético, de rendimiento, y por tanto de aplicabilidad a varios casos específicos.

Los evaporadores a presión atmosférica emplean una corriente de aire que pasa a través de una torre en la cual se produce una dispersión o se atomiza la solución diluida, calentada a su temperatura de ebullición. El evaporador a presión atmosférica se puede adaptar al sistema de recuperación de vapores de descarga, con la posibilidad del lavado de los vapores que arrastran, depurando al mismo tiempo vapores contaminantes.

Los evaporadores al vacío operan a temperatura más bajas de aquellas a presión atmosférica, y son aplicables por tanto a aquellas soluciones que se descomponen fácilmente. El vacío puede ser creado mecánicamente o descomprimiendo el vapor de agua.

En un sistema de evaporación en circuito cerrado el agua producida; por ser de alta calidad, se puede usar para el lavado de piezas en procesos finales y delicados como el dorado, para la regeneración de las resinas de intercambiadores, o para la preparación de soluciones, etc. No se tiene así consumo de agua a excepción de las pérdidas. Queda eliminado el problema de tratamiento de descargas, y se recupera integralmente los productos usados, el consumo se limita estrictamente solo a aquellos debido al ciclo galvánico.

En las plantas donde el lavado en contracorriente de las piezas tratadas no es cuantitativamente tal de consentir un circuito cerrado, se puede trabajar en ciclo abierto, es decir tratando una parte de los efluentes con métodos convencionales.



En general, se busca optimizar el proceso de evaporación, del punto de vista energético, recuperando el calor utilizado en la planta galvánica. Se realiza así simultáneamente una recuperación de materia y energía. Si la evaporación se realiza correctamente, sus ventajas son notables

- a) Recuperación del agua, que puede ser reutilizada para lavados o preparación de nuevas soluciones, con un notable ahorro en el consumo del agua.
- b) Ahorro realizado por el no consumo de reactivos químicos necesarios para el tratamiento de efluentes.
- c) Ahorro realizado por la no necesidad de eliminación o disposición de lodos producidos.
- d) Recuperación de soluciones concentradas, que son usadas para reforzar los baños, siempre que el control analítico no revela acumulación de impurezas nocivas. Cabe mencionar que cuando las impurezas no permitan la reutilización, volumen que está reducido a pocas soluciones, se hace un específico tratamiento que resulta siempre eficaz, y a costos no muy excesivos. Muchas veces este tratamiento consiste (en el caso de descargas concentradas) en operaciones de carácter electroquímico por ejemplo oxidación electroquímica del Cr (III) en baños de cromado, depuración de cationes de metales nobles a baja densidad de corriente, operaciones físicas como diálisis y electrodiálisis o fisicoquímicas como intercambio iónico. Estos procesos son de alta selectividad y garantizan la calidad de las soluciones generadas.

A todos estos aspectos favorables que brinda la evaporación, se debe añadir como muchos Autores han señalado[20], que la evaporación se ha convertido en una tecnología que puede aplicarse como una operación lucrativa, dado creciente costo del agua, si se suma aquella correspondiente destinada a la evaporación de los efluentes. El costo de evaporación si se utilizan evaporadores de efecto múltiple, se puede reducir grandemente (aproximadamente un tercio del costo de un evaporador de simple efecto), esto permite el uso de la evaporación como método competitivo respecto a

otras técnicas. Con un evaporador de efecto múltiple, se puede recuperar calor; esto es posible cuando el vapor de agua que condensa y la solución que entra en el evaporador están en contracorriente o cuando la solución caliente sale del evaporador con la solución fría que llega. Esta recuperación de calor es ventajosa cuando los baños galvánicos trabajan en caliente como el cromado, niquelado, cobreado alcalino, etc. que necesitan una cantidad de calor menor para llevar a ebullición, y si se hace uso de evaporadores al vacío el cambio de temperatura necesario es irrelevante.

En algunos casos cuando la solución concentrada es particularmente no pura, se recurre a sistemas de regeneración de las soluciones concentradas, se puede someter a un proceso de “combustión húmeda”, es decir de combustión y evaporación integral del agua simultáneamente, tal proceso es conveniente cuando la solución concentrada contiene componentes con una combustión suficientemente exotérmica (por ejemplo cianuros), de modo que la diferencia entre el calor desarrollado por la combustión y el calor generado por el combustible pueda abastecer el calor necesario para la evaporación del agua. De esta manera se obtiene por una parte vapor de agua y los productos de combustión como  $\text{CO}_2$ , y por otra parte un residuo salino que puede ser usado sin dificultad.

#### **4.3.1 EVAPORACIÓN CON BOMBA DE CALOR Y VACÍO**

Este método tiene amplia versatilidad de aplicación, y ofrece un ahorro económico extraordinario. En la fig. 4.7 se muestra un diagrama de funcionamiento del equipo. Los concentradores están constituidos por un autoclave sometido a un vacío de unos 700-740 mmHg en cuyo interior está situada la cámara de ebullición, en la cual se evapora la solución a tratar a una temperatura muy baja (30-35°C) (2) y se recoge en la cámara de compensación (4). El circuito frigorífero de la bomba de calor es accionado por medio de un compresor eléctrico (1) que comprime el gas refrigerante en el serpentín del condensador ubicado en el interior de la cámara de ebullición, y lo calienta a unos 60 °C, más que suficiente a la presión interior para obtener la ebullición y la evaporación del líquido. Siguiendo al ciclo, el refrigerante pasa a través de un

intercambiador auxiliar (3) que reduce la temperatura y mediante una válvula de expansión, pasa al serpentín del interior de la cámara de condensación (4). Durante el proceso de expansión el refrigerante se enfría notablemente, permitiendo la condensación del vapor que está pasando por su camino.

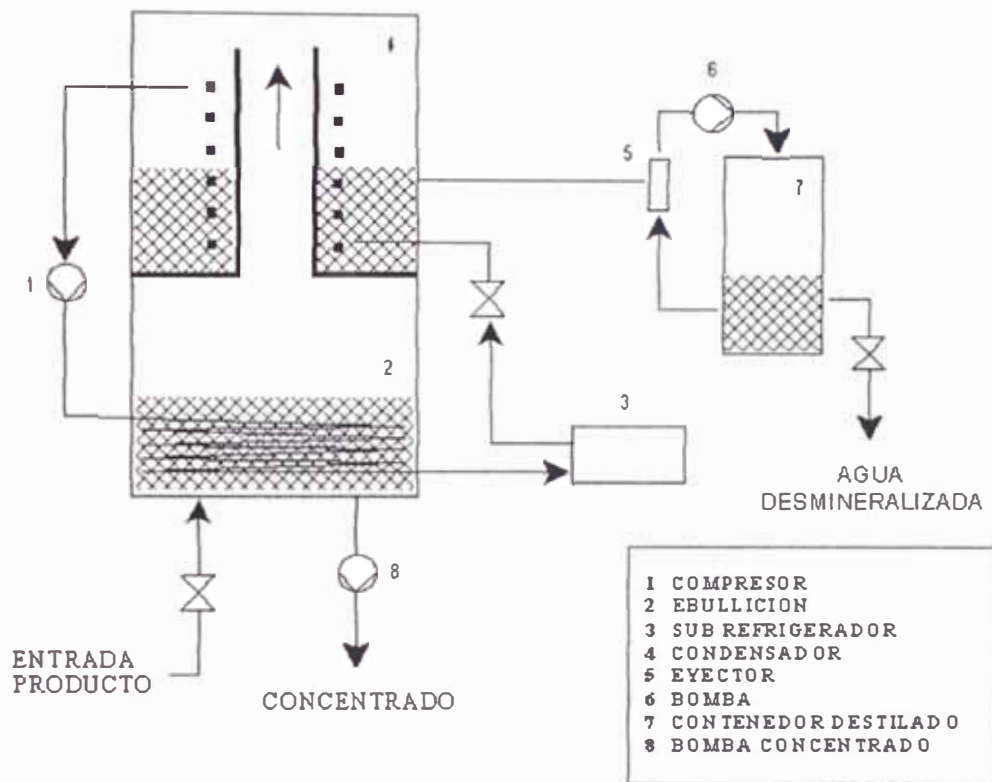


Fig. No. 4.7 EVAPORACION CON BOMBA DE CALOR Y VACIO

El condensado que se recoge en el fondo de la cámara es aspirado a través del eyector (5) de la bomba (6) y se acumula en el depósito de almacenamiento de destilado (7). Los residuos concentrados son extraídos automáticamente por la bomba (8) o manualmente si son espesos.

#### 4.4 INTERCAMBIO IÓNICO

Los procesos de intercambio iónico no solo produce agua desionizada para tantos usos de una planta galvánica, sino también se puede usar para recuperar metales

para su posible reutilización en planta. El intercambio iónico puede definirse como una tecnología que remueve varias especies iónicas de una solución por un intercambio iónico reversible, entre la solución a tratar y la resina intercambiadora. El material puede ser natural (tierras, carbón, lignina, óxidos metálicos y bacterias), resinas sintéticas, sales insolubles, o tamices moleculares o membranas líquidas.

Algunas resinas de intercambio iónico son usadas para tratar efluentes galvánicos, son construidas de sales insolubles (fosfatos, tungstos, silicatos, fosfatos de zirconio y óxidos), heteropoliácidos, sales complejas (basados en ferrocianuro) y nuevas zeolitas (preparados por métodos térmicos). Ciertas resinas remueven cationes (plomo, níquel, cadmio, bario, zinc, cobre, etc.), mientras otras remueven aniones (arseniatos, selenatos, cromatos, cianuros, uranio etc.) como complejos de cianuro de hierro.

Las categorías de las resinas consideran aquellas fuertes y débiles tanto aniónicas como catiónicas. Algunas de los más comunes se muestra a continuación, tabla 4.2. [24]

**TABLA 4.2 RESINAS MÁS USADAS EN GALVANOTÉCNICA 24**

GRUPOS REACTIVOS	COMPOSICION	ION INTERCAMBIABLE
Acido fuerte	Sulfónico	Cationes
Acido débil	Carboxílico	Cationes
Acido débil	Fenólico	Cationes polivalentes
Base fuerte	Aminas cuaternarias	Aniones
Base débil	Aminas secundarias y terciarias	Aniones de ácidos fuertes
Quelatación	Aminodiacetato y grupo oxima	Cationes de metales pesados

Generalmente los sistemas de intercambio iónico son influenciados por las características del efluente a tratar, de los contaminantes que se desea remover, de su concentración, del pH, del modo de operación, de la calidad del efluente deseado y de las consideraciones de recuperación/regeneración que se desean manejar.

El proceso de intercambio iónico es cíclico: la solución a tratar se hace pasar a través de la resina hasta que se agota la capacidad, se intercambia. Luego la resina es regenerada con una solución adaptada (ácido o base) que devuelve la resina a las condiciones iniciales apta para reiniciar un nuevo ciclo. En la fase de regeneración de la resina se recuperan los iones en forma diluida; ésta a su vez puede concentrarse más usando la evaporación antes que pueda ser reutilizada en el baño electrolítico.

Los procesos de intercambio y la cinética son complejos pues el fenómeno se lleva a cabo en fase líquido-sólido; entre las variables que influyen el intercambio se tiene la selectividad, que a su vez depende de muchas otras variables como las externas (temperatura, presión, concentraciones de los iones en ambas fases, presencia de otros componentes, etc.), variables físicas de las resinas y el tipo de resina que implica todas las características (capacidad de intercambio, distribución de las cargas fijas, grado de saturación, grado de reticulación, dimensión y distribución de los poros, granulometría, constituyentes especiales de la matriz, tiempo de reacción, etc.). La porosidad es importante puesto que algunas moléculas pueden obstruir los poros angostos quedando atrapados sin poder salir de la resina, esto es el llamado envenenamiento (fouling), por ello es importante una elevada porosidad y son llamadas macroporosas o macroreticulares. En las tablas 4.3 y 4.4 se muestran algunas selectividades.

Desde un punto de vista teórico la resina podría trabajar infinitos ciclos de agotamiento-lavado-regeneración-lavado. En la práctica la resina se deteriora en un tiempo más o menos largo que depende de la calidad y del tipo de resina. Así por ejemplo una solución de ácido crómico, un fuerte oxidante, degrada el polímero y oxida algunas funciones de la macromolécula. La acumulación de precipitados como el de  $\text{CuCN}$  en el interior de los gránulos, disminuyen fuertemente, hasta eliminar la capacidad de intercambio. Estas limitaciones técnicas del procedimiento han obstaculizado el desarrollo de los procesos de intercambio iónico, potencialmente útiles y ventajosos, algunos desarrollos en la tecnología del sector se puede ver más adelante al final del presente capítulo con las columnas de intercambio iónico con lecho móvil.

TABLA 4.3 COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD DE UNA RESINA ESTIRÉNICA  
CATIONICA FUERTE (8%)RELATIVOS AL LITIO.

IONES	COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD	IONES	COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD
Li <sup>+</sup>	1.00	Co <sup>2+</sup>	3,74
H <sup>+</sup>	1,27	Cu <sup>2+</sup>	3,85
Na <sup>+</sup>	1,98	Cd <sup>2+</sup>	3,88
Mn <sup>2+</sup>	2,75	Ni <sup>2+</sup>	3,93
K <sup>+</sup>	2,95	Ca <sup>2+</sup>	5,16
Mn <sup>2+</sup>	3,29	Pb <sup>2+</sup>	9,91
Fe <sup>2+</sup>	-	Ba <sup>2+</sup>	11,55
Zn <sup>2+</sup>	3,47	Hg <sup>2+</sup>	9,31

TABLA 4.4 COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD DE RESINAS ESTIRÉNICAS  
ANIÓNICAS FUERTES RESPECTO AL ANIÓN OH<sup>-</sup>

ANION	COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD	ANION	COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD
Oxidrilo	1,0	Bisulfito	27
Benzosulfonato	7500	Bromato	27
Salicilato	450	Nitrito	24
Citrato	220	Cloruro	22
Yoduro	175	Bicarbonato	6,0
Bisulfato	85	Yodato	125
Clorato	74	Formiato	4,6
Nitrato	65	Acetato	3,2
Bromuro	50	Propionato	2,6
Cianuro	28	Fluoruro	1,6



La mayor parte de los costos de operación en una planta de intercambio iónico se debe a los reactivos de regeneración, esta varía según las dimensiones de la planta. Se debe añadir los costos de tratamiento de los efluentes una vez regenerados, es decir la

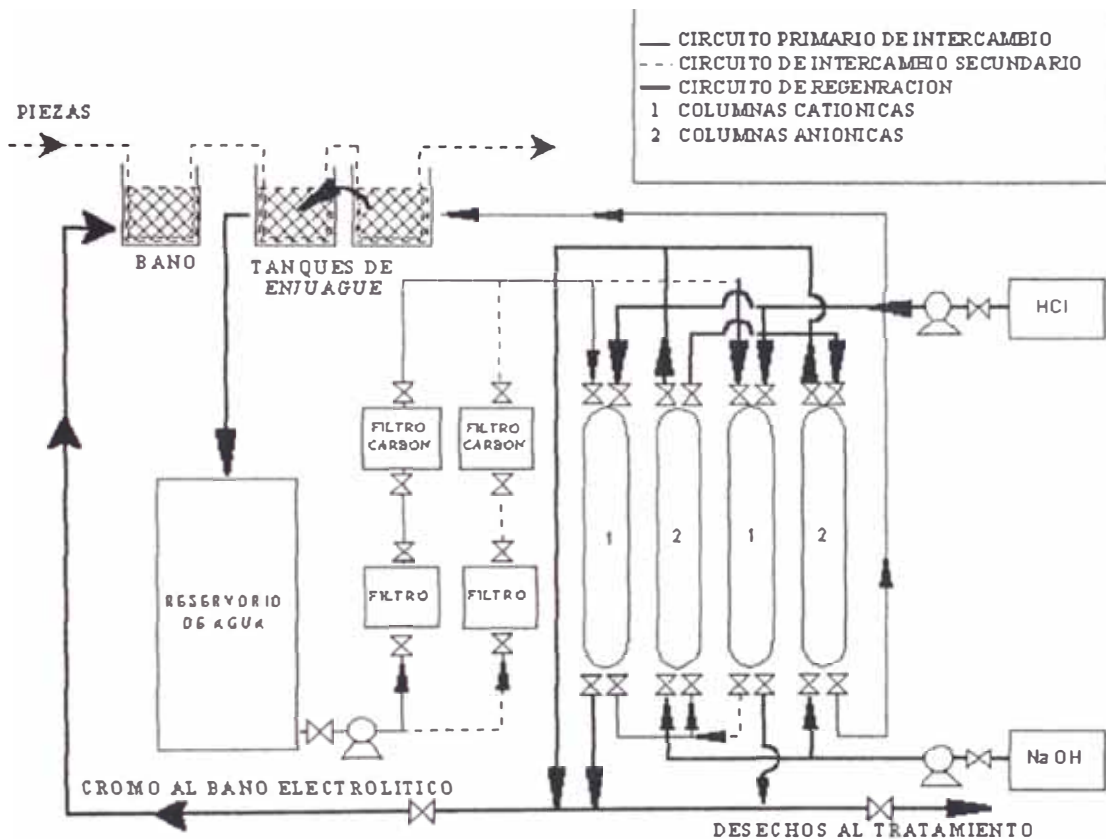


Fig. No. 4.8 SISTEMA DE RECUPERACION DEL ACIDO CROMICO POR INTERCAMBIO IONICO

solución producto de la regeneración, para reducir al mínimo el consumo de reactivos regenerantes se adopta siempre la regeneración en contracorriente. Antes de realizar el intercambio iónico se acostumbra filtrar la solución de los sólidos suspendidos, además si existe apreciable carga orgánica, como es el caso de la acumulación de aditivos orgánicos usados, se debe usar una columna de carbón activado para remover toda la carga orgánica.



La Fig. 4.8 muestra un esquema del sistema de intercambio con lecho fijo usado para la recuperación del ácido crómico de las aguas de enjuague. Inicialmente el agua pasa en serie a través de una columna catiónica y dos columnas aniónicas. La columna catiónica remueve los metales pesados, las columnas aniónicas los cromatos. Cuando las columnas aniónicas se agotan se detiene el proceso y se procede la regeneración con una solución de NaOH. El producto de la regeneración de la columna aniónica es el cromato de sodio y residuos de soda usada; esta se pasa directamente a la segunda columna donde los iones sodio se intercambian por iones hidrógeno, dando como producto el ácido crómico y agua. Las columnas catiónicas son regeneradas con solución ácida cuando se agotan. Los productos generalmente se envían al tratamiento convencional.

El cromo (III) y Cromo (VI) se pueden remover de las aguas residuales usando intercambio iónico siempre que el ácido crómico no sobrepase la concentración de 125 g/l [27] para evitar daños a la resina. El mercurio se remueve generalmente con una resina aniónica luego de una transformación del ion en complejo cargado negativamente, por reacción con los iones cloruro.

Es oportuno señalar que todavía los estudios sobre el intercambio iónico ( con excepción de procesos tradicionales como ablandamiento y desalinización de aguas saladas ), son insuficientes, por tanto los cálculos de diseño de equipos prevalentemente es de carácter empírico, basado a veces en pruebas preliminares en laboratorio. Las compañías productoras y de instalación de plantas proveen los datos esenciales como capacidad de intercambio, flujos óptimos, coeficientes de selectividad , niveles de regeneración, etc. para un diseño preliminar de carácter aproximado.

#### **4.5 TECNOLOGÍAS DE MEMBRANA**

Los procesos de membrana en general se pueden definir como todos aquellos en los cuales la separación de las especies químicas ocurre principalmente gracias a las propiedades de transporte selectivo de películas poliméricas delgadas con una relación

muy elevada de superficie/espesor, actualmente la separación por membranas ha encontrado muchas aplicaciones en la industria, entre las cuales podemos mencionar [25] la microfiltración, ultrafiltración, ósmosis inversa, diálisis, electrodiálisis, separación de gases por membranas líquidas soportadas, destilación por membrana.

El enorme potencial de los procesos de membrana contribuyen a la solución del problema de la extracción, separación y concentración de iones metálicos en las aguas industriales, no solo como una alternativa a los procesos físicos, físicoquímicos o biológicos tradicionales, sino gracias a las posibilidades que ofrece para separar y concentrar los iones metálicos que permita su neutralización en el mismo ciclo productivo o en otras operaciones.

Algunas operaciones de separación por membrana son consideradas hoy como operaciones básicas de la ingeniería química, entre las cuales : microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), ósmosis inversa (OI) y electrodiálisis (DE).

Los procesos de membrana han experimentado amplias aplicaciones en la industria del tratamiento de superficies para la recuperación de metales valiosos o para purificar soluciones de los baños.

#### **4.5.1 OSMOSIS INVERSA**

La ósmosis inversa ha sido usada con éxito para recuperar metales, para reutilizar soluciones de baños agotados y para remover impurezas tóxicas de las aguas de enjuague. La ósmosis inversa es la técnica de recuperación de metales más empleada después de la evaporación. En la práctica se debe usar otra unidad de recuperación después de concentrar la alimentación por ósmosis inversa.

La ósmosis inversa (OI) es un proceso potenciado por la presión obligando a atravesar las moléculas de agua una membrana semipermeable de poros microscópicos. La velocidad del producto de una membrana de OI es una función de la concentración

de los sólidos disueltos, temperatura, presión, pH y de las propiedades químicas de la solución tratada. Muchos estudios se han hecho para evaluar la aplicación de las tecnologías de OI a la industria galvánica. Se ha demostrado que el uso de membranas de acetato de celulosa han tenido éxito para concentrar las aguas de arrastre de los baños [23], pudiendo reciclar, la solución concentrada y el agua purificada.

Las aguas de baños sobre los cuales la OI es aplicada hoy en día se puede mencionar: níquel ácido, zinc ácido, cobre ácido, ácido crómico, cloruro de paladio, cloruro de amonio, baños mixtos ácidos etc. Se pueden enumerar varios tipos de membrana y sus respectivas aplicaciones en la Tabla No. 4.5

Tabla 4.5 Tipos de Membrana y sus Aplicaciones

APLICACION	-	TIPO DE MEMBRANA
Níquel Watt	-	acetato de celulosa
Cobre ácido	-	película hueca poliamídica, triacetato de celulosa y película mixta enrollada en espiral.
Zinc sulfato	-	película mixta enrollada en espiral
Latón cianuro	-	celulosa poliamídica, película hueca de triacetato
Cobre cianuro	-	fibra hueca poliamídica
Cromo (VI)	-	película mixta enrollada en espiral
Otros	-	película fina mixta.

Los problemas que afectan los sistemas de OI pueden ser; la incrustación de la membrana por los sólidos suspendidos o precipitados producto de las sales concentradas, el deterioro de la membrana por el ataque químico por soluciones con pH extremos ( $< 2,5$  y  $> 11$ ), en particular las soluciones crómicas y algunas cianuradas. No existen membranas para baños crómicos con concentraciones mayores a 125 g/l.

La elevada selectividad y la buena resistencia química de diversas membranas presentes en el mercado (tipo no celulósico) ofrecen la posibilidad de emplear la OI en galvánica, incluido la oxidación anódica y la pintura electrolítica.

Dado que en los baños se usan sustancias orgánicas como aditivos, es importante conocer el porcentaje de rechazo de las membranas hacia estos compuestos, puesto que como se sabe las membranas no rechazan completamente por ej. los agentes humectantes. Las membranas no celulósicas han demostrado un mayor porcentaje de rechazo hacia los compuestos orgánicos. En la tabla 4.6 se muestra los datos de porcentajes de rechazo de membranas celulósicas y no celulósicas frente a diversas sales y sustancias orgánicas

TABLA 4.6 RECHAZO (%) DE MEMBRANAS CELULÓSICAS Y NO CELULÓSICAS FRENTE A ALGUNAS SUSTANCIAS.

COMPUESTO	MEMBRANA NO CELULÓSICA	MEMBRANA CELULOSICA
Metanol	18	12
Etanol.	63	33
Isopropanol	83	27
Acetona	25	18
Fenol	2	0
Metiletilquitona	75	33
Formaldehído	34	21
Acetaldehído	43	17
Ácido Fórmico	10	5
Ácido Acético	61	7
Dimetilacetamida	90	-
Dimetilformamida	82	-
Etilendiamina	81	68
Trietilamina	83	59
Urea	65	24
Ácido Sórbico	78	1
NaNO <sub>3</sub>	85	45
KNO <sub>3</sub>	90	48
LiNO <sub>3</sub>	82	16
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	95	78
NH <sub>4</sub> Cl	90	56
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	72	21

Las membranas son relativamente permeables al ácido bórico, siendo este un componente principal del baño de níquel, por tanto se tendrá una acumulación en el permeado. Se utilizan membranas modulares en espiral preferiblemente por su mayor practicidad y menores costos.

Debido a la sensibilidad de las membranas existen rangos de concentración para las soluciones a tratar. En la Tabla 4.7 se muestra las típicas concentraciones máximas posibles para las unidades comerciales existentes (38).

TABLA No. 4.7 PARÁMETROS DE OPERACIÓN PARA LA ÓSMOSIS INVERSA

	MÁXIMA CONCENTRACIÓN DE LA SOLUCIÓN CONCENTRADA	PORCENTAJE DE RECHAZO
	%	
Ni <sup>2+</sup>	10 - 20	98 - 99
Cu <sup>2+</sup>	10 - 20	98 - 99
Cd <sup>2+</sup>	10 - 20	96 - 98
Cromatos	10 - 12	90 - 96 *
Cianuros	4 - 12	90 - 95 *
Zn <sup>2+</sup>	10 - 20	98 - 99
Comp. orgánicos de bajo peso molecular	**	**

\* El resultado depende del pH de la solución.

\*\* Estas sustancias se concentran en el permeado por el paso selectivo a través de la membrana.

En las figuras 4.9 y 4.10 se muestran esquemas de proceso en la cual es usada la osmosis inversa sola y acompañada a la evaporación. La tasa de recuperación de estos procesos es superior al 90%, en el tratamiento de las descargas de los procesos de niquelado, partiendo de baños con 1200 mg/l se puede obtener concentrados de 12000 mg/l en Ni<sup>2+</sup> que puede ser reutilizado, y un filtrado con 66 mg/l de Ni<sup>2+</sup> que también puede ser utilizado como agua de lavado. Los costos de operación de la OI (energía, filtros, membranas) resulta netamente inferior comparado a la evaporación, ambos aplicados a un mismo proceso.

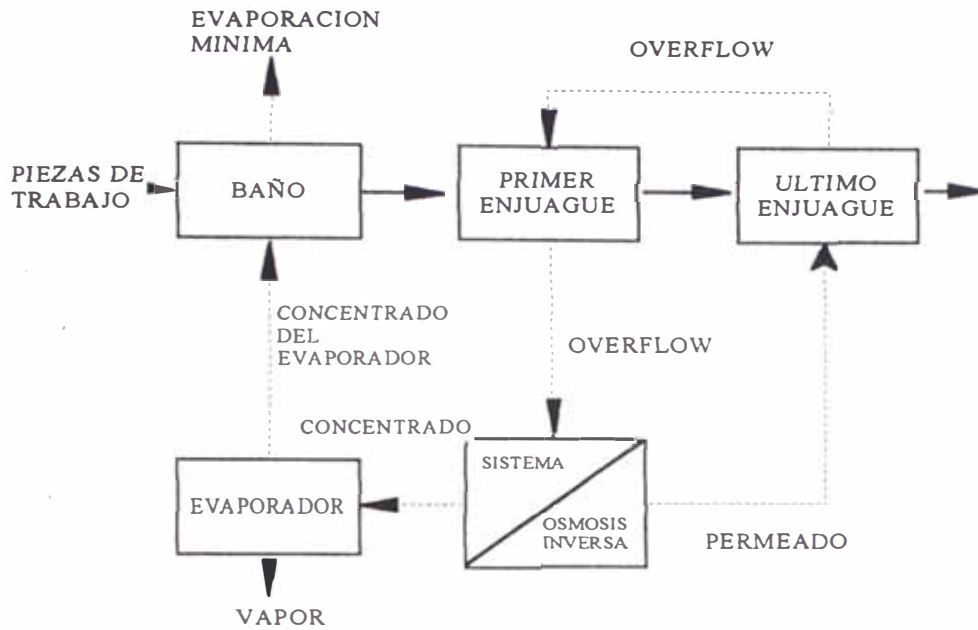


Fig. No. 4.9 APLICACION DE OSMOSIS INVERSA  
CON EVAPORADOR

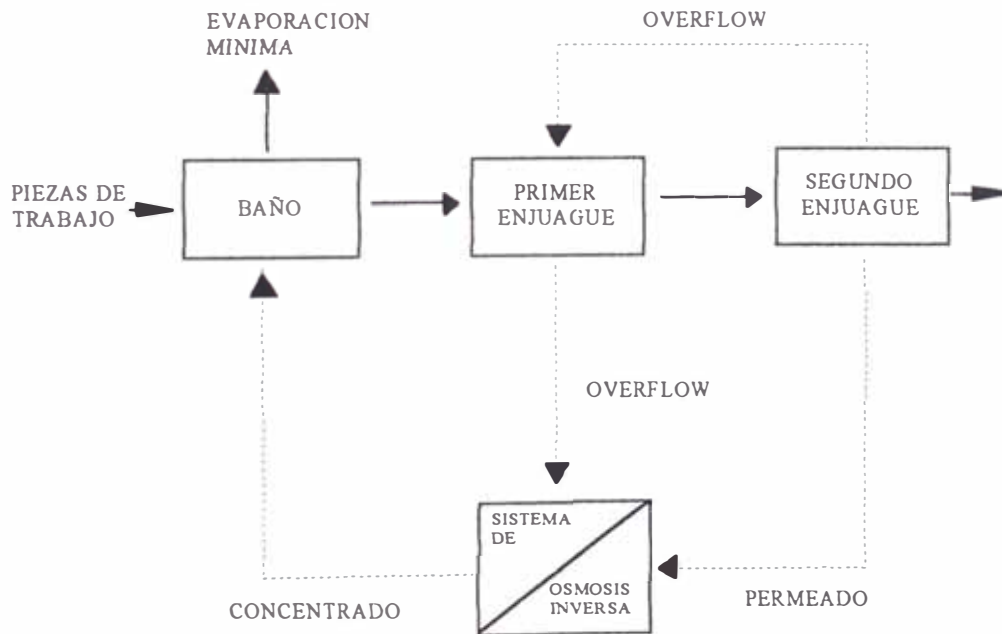


Fig. No. 4.10 APLICACION DE OSMOSIS INVERSA  
SIN EVAPORADOR

#### 4.5.2 CONFIGURACIONES DE LOS MÓDULOS DE MEMBRANA

Los componentes principales de una unidad o módulo son; la membrana, soporte de la membrana y el sistema de producción de la presión diferencial, los módulos comerciales son disponibles en configuración plana, tubular y fibras huecas o capilares.

Las membranas planas se emplean relativamente en pocos casos en plantas pequeñas en sistemas tipo “filtro prensa” ver Fig. No 4.11. El módulo tubular representado en la Fig. No. 4.12, es constituido de dos membranas planas enrolladas en forma de espiral alrededor de un tubo central forado que actúa de colector del agua producida. Las membranas son separadas del lado interno de recolección del producto por un espaciador poroso incompresible, y del lado externo, del lado de la solución concentrada, por una red de nylon que tiene la finalidad de aumentar la turbulencia. Las membranas son encoladas por los bordes externos.

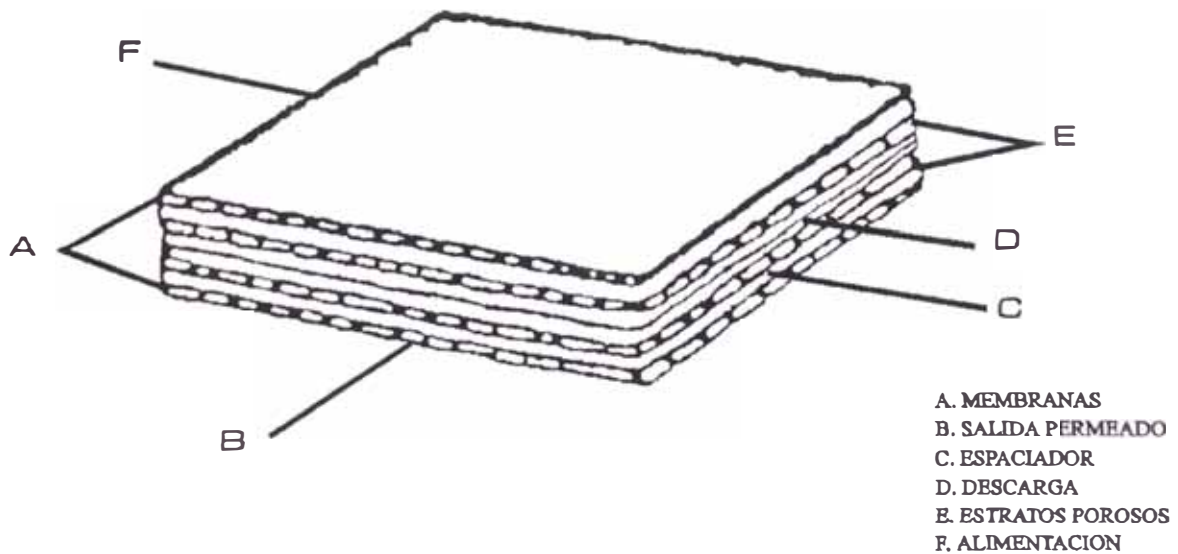


Fig. N° 4.11 MODULO DE MEMBRANA PLANA  
TIPO FILTRO PRENSA.



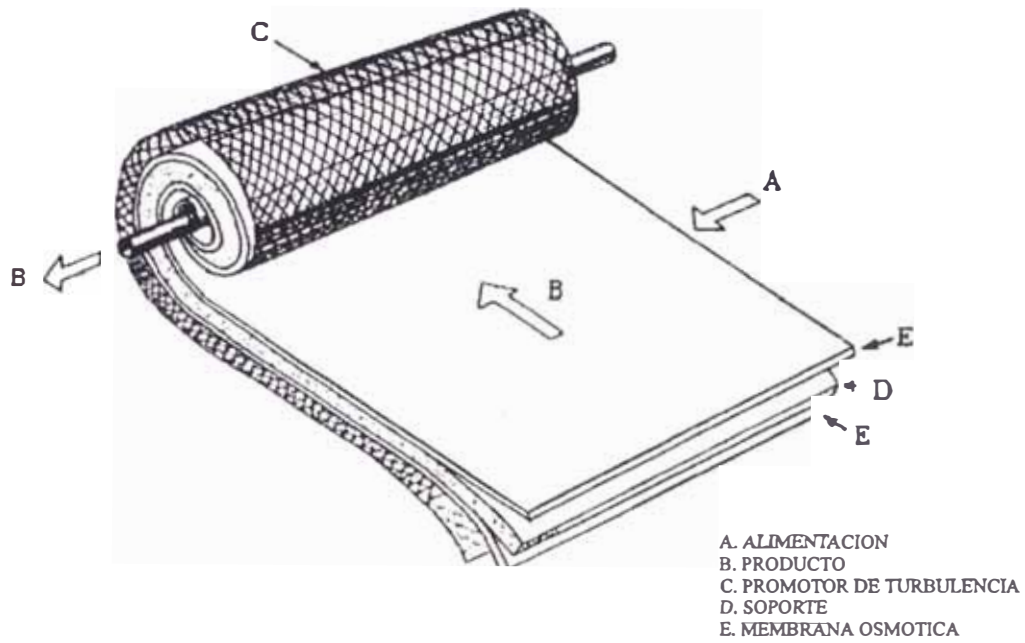


Fig. N° 4.12 MODULO PARA OSMOSIS INVERSA

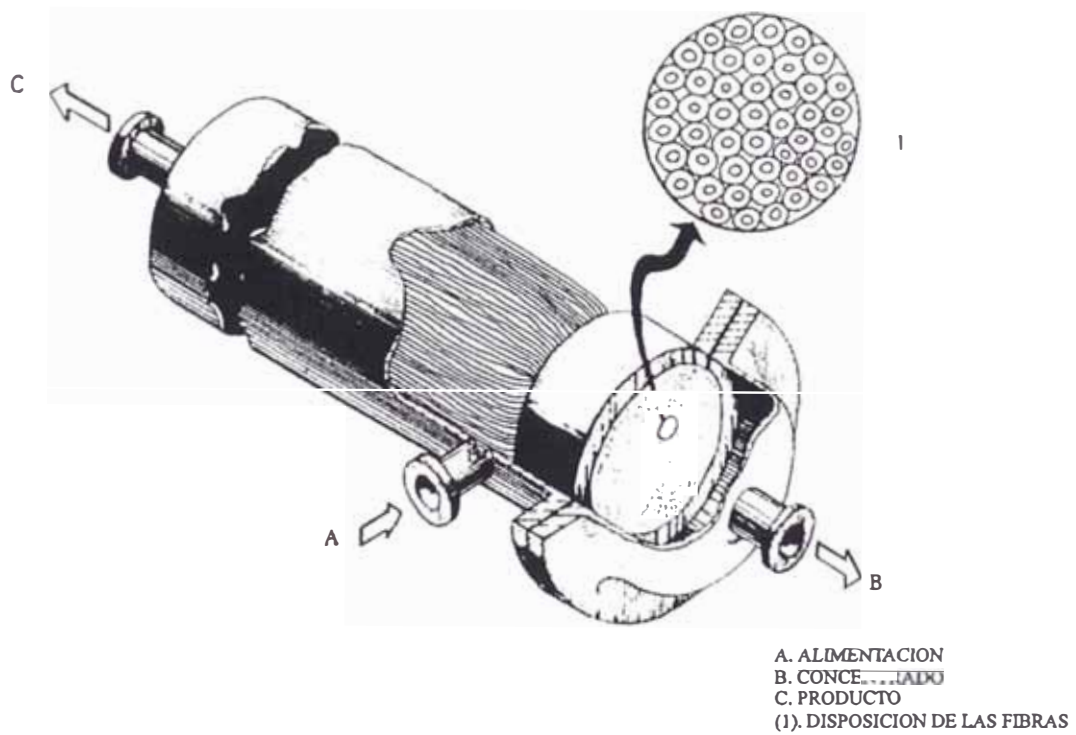


Fig. N° 4.13 MODULO PARA OSMOSIS INVERSA  
 PERMASEP (DU PONT)

Cada módulo mide 970 mm de largo, 90 mm de diámetro y contiene 2,37 m<sup>2</sup> de superficie efectiva de membrana. Los módulos son alojados en contenedores cilíndricos de acero que pueden contener hasta un máximo de tres módulos dispuestos en serie y que resisten una presión máxima de trabajo de 42 Kg/cm<sup>2</sup>. Estos módulos son los más usados en el mundo por su óptima prestación y sus costos aceptables.

El módulo representado en la Fig. 4.13 es constituido de una carcasa cilíndrica que contiene un arreglo de fibras capilares en resina poliamídica dobladas en U y englobadas a la extremidad. La solución de alimentación uniformemente distribuida entra por un difusor poroso situado en el eje del cilindro, fluye a lo largo de la superficie externa de las fibras, el producto pasa al interno de los capilares y son recolectados por estos hacia la extremidad opuesta a aquella de ingreso, de donde sale a través de un colector coaxial al difusor poroso de la alimentación.

El módulo tiene un diámetro de 120 mm, 1200 mm de largo, puede operar hasta una presión máxima de 28 Kg/cm<sup>2</sup>, la característica principal de este módulo es el elevado desarrollo superficial instalado de las fibras (164 m<sup>2</sup>) con una superficie específica de 12000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. Las fibras tienen un diámetro microscópico (diámetro externo 45 μm, interno 24 μm). Este diseño es relativamente mucho más costoso y su aplicación se ha dado con éxito en la industria galvánica Alemana (ablandamiento de aguas, procesos de componentes electrónicos, depuración, recuperación, etc.).

Un parámetro de importancia es la relación de la cantidad de agua producida y la cantidad de agua tratada (relación de recuperación). El factor limitante para la adopción de relaciones de recuperación altas está representado por la presencia de compuestos inorgánicos u orgánicos de baja solubilidad que pueden dar lugar una precipitación en grado de obstruir la membrana y disminuir en consecuencia el flujo, la adopción de un flujo turbulento minimiza en parte tal fenómeno impidiendo la formación de un estrato límite de concentración más elevada en la proximidad de la membrana. Las relaciones de recuperación pueden llegar a 80-90 % para efluentes galvánicos no muy salinos.

Será necesario un pretratamiento de las soluciones en algunos casos para mejorar la tasa de producción en términos de flujo y concentración, aumentando además la vida media de las membranas.

Las técnicas empleadas para eliminar las especies químicas que provocan incrustación de las membranas son la precipitación, variación del pH para evitar la sucesiva precipitación y una prefiltración si las partículas son de dimensiones apreciables. A veces será necesario también adicionar sustancias antifermentantes para prevenir el desarrollo de microorganismos en los módulos. Actualmente se disponen de membranas que pueden trabajar en amplio rango de pH y temperatura por ejemplo para la microfiltración.

#### **4.5.3 MICROFILTRACIÓN POR FLUJO TANGENCIAL**

Es una posibilidad empleada en el tratamiento de las aguas en galvanotécnica. Al contrario de la microfiltración estática, en este caso se forman depósitos muy reducidos sobre la membrana, por haber reducido la polarización de concentración obteniendo así flujos altos de filtrado y ciclos de filtración más largos.

Es una técnica económicamente interesante, en alternativa, o integrada a la sedimentación, centrifugación, filtración con filtros de depósito, filtros por faja, filtros con cámaras, principalmente por el desarrollo de membranas altamente porosas con sistemas bien definidos de poros y una alta estabilidad. Las principales aplicaciones de la microfiltración por flujo tangencial en la industria galvánica son:

- Purificación final de las aguas residuales galvánicas.
- Purificación de baños de lavado y desengrase.
- Filtración de baños de enjuague en unión a la recuperación del material de alto valor.
- Filtración para la conservación y recuperación de soluciones de proceso.
- Producción de aguas de lavado particularmente puras.

#### 4.5.3.1 PURIFICACIÓN FINAL DE LAS AGUAS RESIDUALES GALVÁNICAS

En las pruebas efectuadas para las aguas tratadas por métodos convencionales, a la salida de la sedimentación, se demuestra que las suspensiones de hidróxidos metálicos, pueden ser ulteriormente concentrados con altos flujos específicos de filtración. La microfiltración constituye un método válido para la purificación final de las aguas residuales en galvanotécnica, y con la microfiltración por flujo tangencial es posible mejorar la calidad de las aguas residuales tratadas.

En la Tabla 4.8 se muestran los resultados de las pruebas desarrolladas en la microfiltración de aguas galvánicas, en todos los casos se han determinado valores de concentración de los metales en el filtrado debajo de los límites permisibles.

TABLA 4.8 CONCENTRACIÓN DE IONES METÁLICOS EN LA ALIMENTACIÓN Y FILTRADO USANDO LA MICROFILTRACIÓN DE FLUJO TANGENCIAL.

MUESTRA	ELEMENTOS	CONCENTRACION mg ALIMENTACIÓN	CONCENTRACION mg/l FILTRADO
A	Co	1,5	0,1
	Ni	2,5	0,2
	Cr	17,0	1,0
	Zn	2,0	0,1
B	Ni	400	0.04
	Zn	125	0,3
	Al	23	0,2
	Ni	20	0,1
	Sn	2	1,5
D	Ag	0,5	---
	Cr	204	0,1
E	Cr	120	0,09
	Cu	Sólidos totales	0,06
F	Cr	860 mg/l	0,03
	Zn		0,01

La microfiltración por flujo tangencial puede ser utilizada en plantas, adicionando el equipo al tanque de sedimentación; de modo que el líquido clarificado que por lo general contiene todavía una cantidad apreciable de sólidos pueden pasarse a través de la membrana de microfiltración por flujo tangencial, obteniendo resultados que no es posible por el método convencional. Ver Fig. 4.14

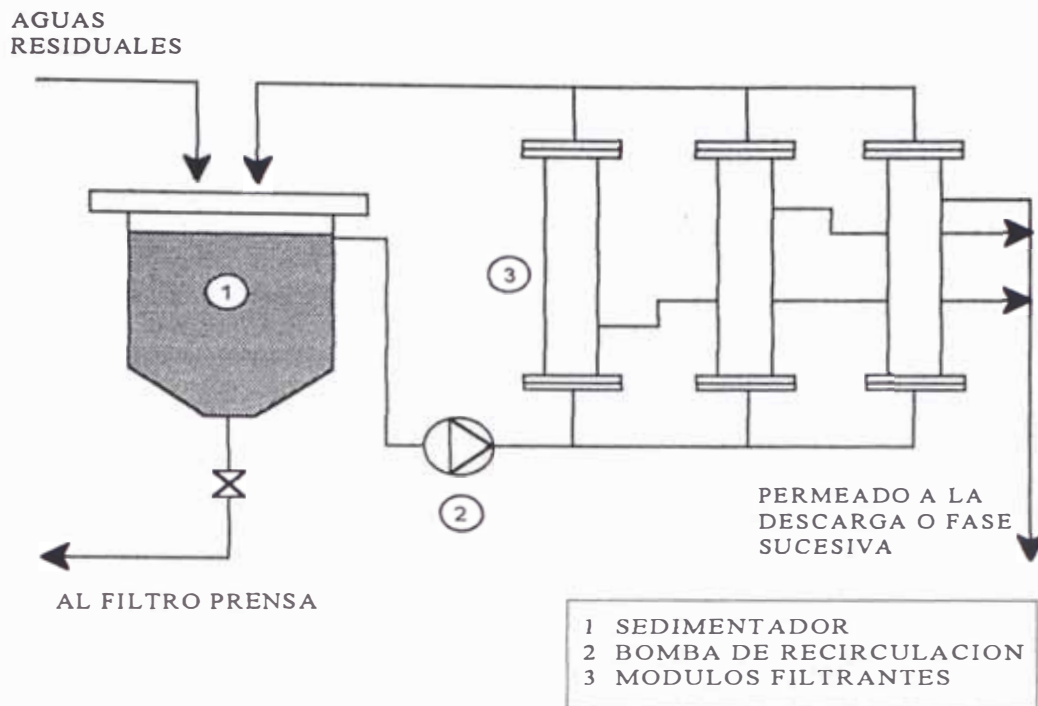


Fig. No. 4.14 PURIFICACION DE LAS AGUAS RESIDUALES  
ESQUEMA DE SEDIMENTACION CON MODULOS DE  
MICROFILTRACION POR FLUJO TANGENCIAL.

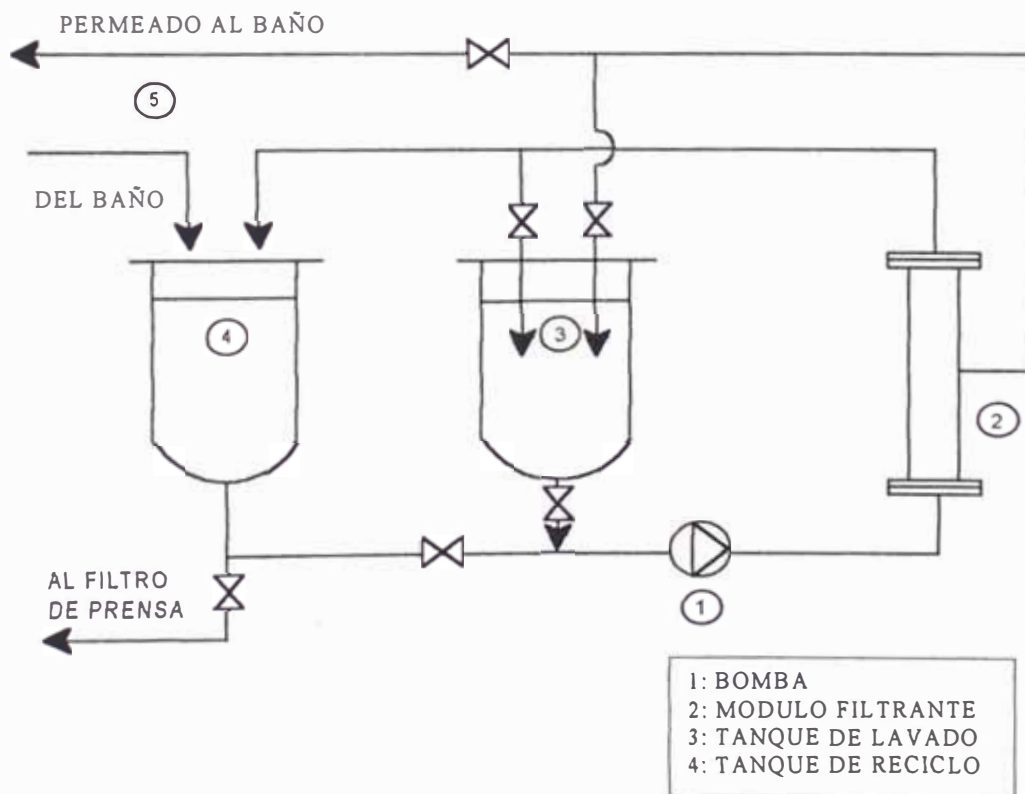


Fig. No. 4.15 PURIFICACION DE LOS BAÑOS DE LAVADO Y  
DESENGRASE: ESQUEMA DE PLANTA CON MODULOS DE  
MICROFILTRACION POR FLUJO TANGENCIAL.

#### 4.5.3.2 PURIFICACIÓN DE BAÑOS DE LAVADO Y DESENGRASE

Antes del proceso de electrodeposición las piezas siguen un tratamiento de lavado y desengrase para alejar la herrumbre, suciedad y grasas. Las aguas residuales serán emulsionadas de mezclas de grasa y pigmentos, en las cuales también se encuentran sustancias activas de lavado. Estas aguas se pueden tratar mediante la microfiltración por flujo tangencial; pudiendo separar las grasas emulsionadas. La grasa remanente por lo general es inferior a 5 mg/l y por consiguiente las aguas de lavado pueden ser reutilizadas obteniendo grandes ventajas. Ver fig. 4.15.

Para finalizar, los módulos usados en la industria galvánica son de polipropileno y se pueden usar soluciones de pH entre 1 y 14, y numerosos compuestos orgánicos.

#### 4.6 ULTRAFILTRACION

Es una técnica similar a la ósmosis inversa, las membranas para ultrafiltración (UF) no dejan pasar moléculas orgánicas pesantes y medianas, dejando pasar los iones y el agua. Por tanto la UF es adapta para separar las emulsiones de tipo orgánico del agua; generalmente las membranas son de tipo inorgánico.

La fuerza impulsora de la UF es la presión que puede oscilar de 4 a 8 atm., las partículas o moléculas que se detienen con la UF son de mayor dimensión que en ósmosis inversa, por lo general tienen un peso molecular superior a 10 000.

Una característica de estos procesos es el bajo consumo energético, ligado casi exclusivamente a la potencia requerida de las bombas utilizadas, otra ventaja es su modularidad como todos los procesos por membrana que hace las instalaciones flexibles y simples.

Como en todos los procesos por membrana es necesario una prefiltración antes de la UF, para eliminar la turbiedad de la solución a tratar, se puede hacer haciendo uso de filtros con porosidad de 5 - 10  $\mu\text{m}$ . Otras alternativas para eliminar las emulsiones, pueden ser citadas [28]:

### MÉTODOS FÍSICOS

- 1) Métodos térmicos
  - Combustión
  - Evaporación
- 2) Métodos electrolíticos
- 3) Centrifugación
- 4) Ultrafiltración

### MÉTODOS QUÍMICOS

- 1) Precipitación
  - Sales,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$
  - Ácidos  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$
- 2) Absorción
  - Hidróxidos  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$
  - Floculantes orgánicos
  - Harina fósil
  - Carbón activo
- 3) Extracción
  - En 2 ó 3 fases

## 4.7 ELECTRODIÁLISIS

La electrodiálisis (ED) es un proceso de membrana que puede ser empleado en la separación de especies electrolíticas de otras no electrolíticas, por concentración o alejamiento de los electrolitos de las soluciones, y en el intercambio de iones entre soluciones diferentes.

En este proceso, la separación se obtiene gracias al transporte selectivo de iones a través de membranas cargadas (aniónicas o catiónicas) bajo la influencia de un campo eléctrico entre las 2 caras de la membrana. La parte más importante del proceso es la membrana intercambiadora, Fig. 4.16.



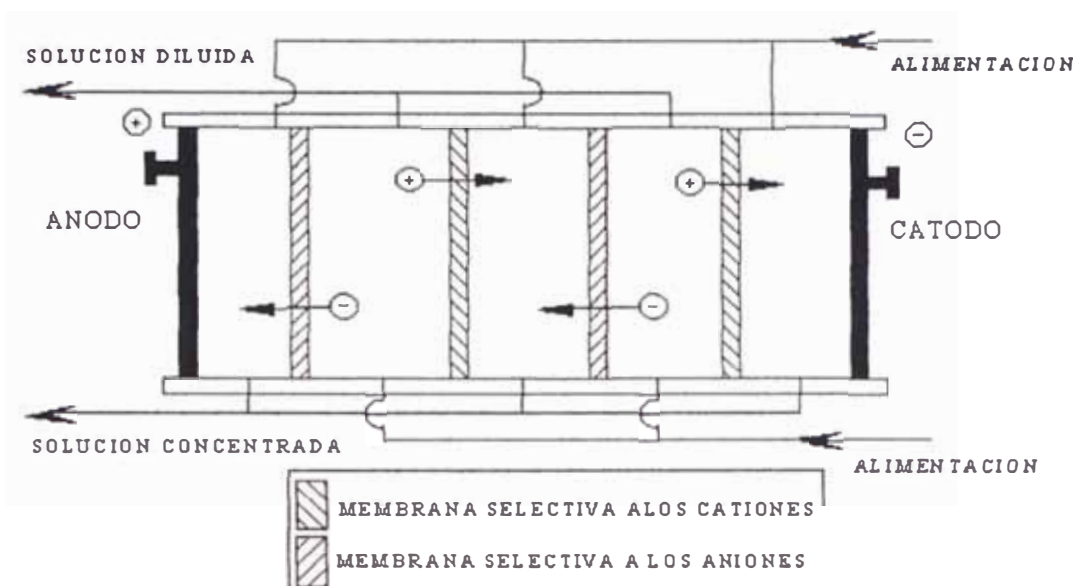


Fig. No. 4.16 ESQUEMA DE LA CELDA PARA LA ELECTRODIÁLISIS

Las membranas catiónicas son permeables a los cationes y las aniónicas solo a los aniones, un equipo de ED está formado por membranas en configuración plana, aproximadamente de 200 - 400 dispuestas en forma alterna todas paralelas entre si, cada uno distanciado del otro de solamente 2 - 5 cm, el total es encerrado en las extremidades por 2 electrodos.

Con la ED, se puede obtener mayores concentraciones que con la OI, permitiendo reutilizar las soluciones directamente en el baño galvánico, igualmente las membranas tienen mayor resistencia química y mecánica que la OI. Una desventaja de la ED es que no es económica para soluciones diluidas. La electrodiálisis ha sido empleada industrialmente con éxito en la recuperación del ácido crómico de los baños de lavado, en el tratamiento de los baños de níquel y otros baños de lavado ácido. En el caso de baños al cianuro con bajo pH, algunas pruebas a nivel de planta piloto fueron desarrolladas dando resultados que podrían aplicarse en práctica, pero todavía no se conocen membranas adaptas comercialmente.

La ED es usada satisfactoriamente para la recuperación del oro, plata, níquel y estaño de las aguas de enjuague de los baños respectivos, se usa también para la separación de las impurezas del baño de níquel. En la Fig. 4.17 se muestra un esquema para la recuperación del níquel.

La membrana es una resina formada de un copolímero esteroil-divinilbenzol y las características de intercambio iónico son determinadas de grupos de ácido sulfúrico o de amonio cuaternario (membranas a intercambio de cationes o aniones respectivamente). Para una evaluación de la eficiencia de una membrana en general se pueden citar las siguientes características (membranas no celulósicas) :

- Elevada permeabilidad hacia el agua.
- Buena permosselectividad al cloruro de sodio.
- Buena permosselectividad con iones polielectrovalentes o estéricamente impedidos.
- Buena permosselectividad con contaminantes orgánicos e inorgánicos.

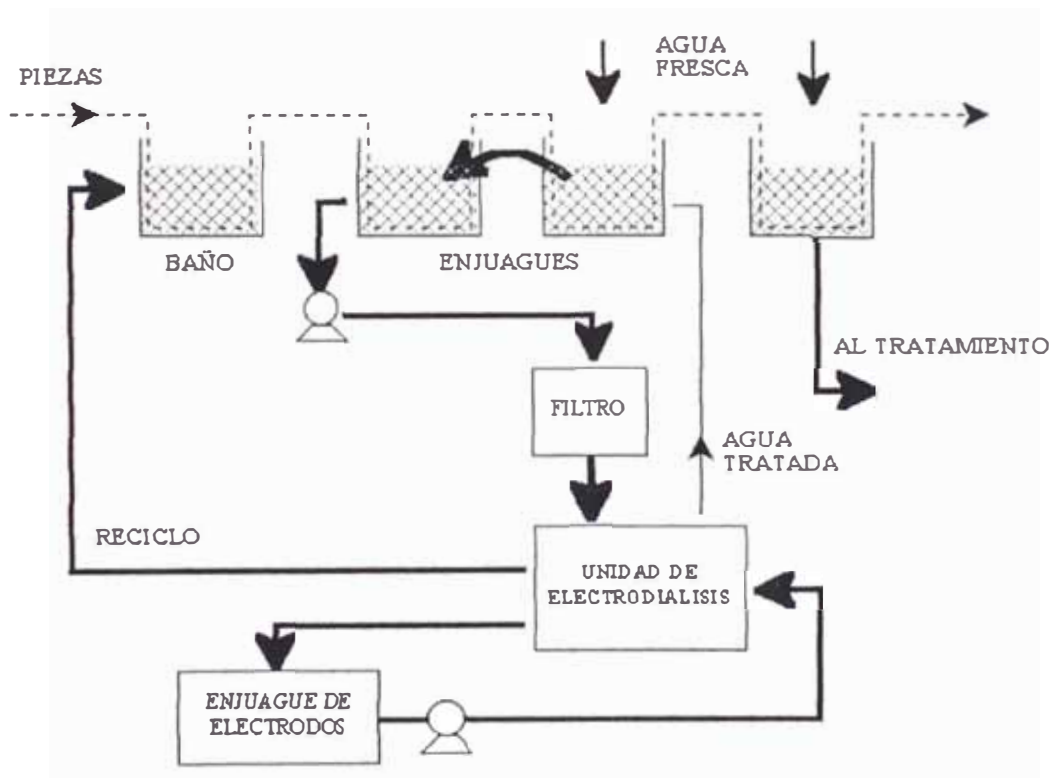


Fig. No. 4.17 SISTEMA DE RECUPERACION DEL NIQUEL POR ELECTRODIALISIS

## 4.8 PROCESOS ELECTROLÍTICOS

El uso de una celda electrolítica ha demostrado tener nuevos usos en el control de la contaminación y otras aplicaciones que se pueden citar:

- Recuperación de metales de las soluciones electrolíticas en cátodos metálicos convencionales (electrowinning)
- Tratamiento de cianuros en simultáneo con los metales de las aguas de enjuague. Los cianuros se oxidan en el ánodo y los metales se depositan en el cátodo.
- Oxidación de cianuros como se ha visto en el capítulo precedente.
- Purificación de baños contaminados, como la oxidación del cromo trivalente a hexavalente.

Una unidad electrolítica se basa en una superficie catódica expandida. Generalmente en el mismo tanque de proceso, se dispone una sucesión paralela y alternada de ánodos y cátodos, con distancias comprendidas entre 2,5 y 7,5 cm. Con esto se logra la reducción del camino recorrido de los iones antes de llegar a la superficie catódica, aumentando de esta manera la velocidad de remoción de los iones en solución. La recirculación de la solución incrementa la velocidad de deposición y mejora la calidad del depósito. Un pequeño calor generado por el paso de la corriente eléctrica a través de la solución diluida de recirculación, ayuda al lavado de la superficie y por tanto la calidad del depósito. Los metales depositados pueden extraerse físicamente por desprendimiento de la capa superficial catódica.

Otro método de electrodeposición rápida consiste en una violenta recirculación o un violento movimiento de las áreas catódicas. Existen diseños diversos, unidades cilíndricas o en forma de discos, la rotación de los cátodos por un agente externo acelera el intercambio de los iones metálicos en la superficie catódica. Esta deposición en medios turbulentos permite el uso de altas densidades de corriente obteniendo buenos depósitos.

## 4.9 CONCLUSIONES

Existen tecnologías disponibles para la recuperación y reutilización de materiales en la industria de los recubrimientos metálicos, cada uno de ellas ofrece sus bondades si no es la eliminación, por lo menos la reducción de desechos tóxicos, con periodos de recuperación de capital razonables, según su potencial.

Cada tecnología genera en cierto grado desechos con sus propios problemas de requerimientos para su disposición o eliminación. Una inversión en la tecnología de regeneración y/o recuperación se basa en definitiva en un análisis económico. En la Tabla 4.9 se muestra una comparación de las tecnologías de regeneración y/o recuperación, sobre los parámetros básicos.

TABLA 4. 9 COMPARACIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS DE REGENERACIÓN

PARÁMETRO	EV.	OI.	ED.	I-I.
Concentración de alimentación	alta	baja	media	muy baja
Concentración del producto	muy baja	baja	alta	media
Eficiencia de remoción	la más alta	alta	media	muy alta
Requerimiento de energía	alta	media	baja	muy baja

## 4.10 APLICACIONES

Existen muchas aplicaciones de la tecnologías referentes a la regeneración y a la reutilización de los materiales, a parte de todos los casos mencionados, se muestran 2 ejemplos específicos. La primera corresponde a la recuperación del níquel y el cobre por electrodiálisis luego de una concentración de las aguas de enjuague por ósmosis

inversa; la segunda aplicación, consiste en el tratamiento de los efluentes por intercambio iónico en circuito cerrado y con lecho móvil.

#### **4.10.1 RECUPERACIÓN DE METALES POR OSMOSIS INVERSA Y ELECTRODIÁLISIS.**

Algunos efluentes provenientes de los tratamientos galvánicos presentan valores de pH fuertemente ácidos ( $<1$ ) y fuertemente básicos ( $>12$ ) que pueden llevar a una degradación de la membrana osmótica. Estas son confiables solo para valores de pH comprendidos entre 3 y 8. Este obstáculo puede ser superado combinando el proceso de ósmosis inversa con uno de electrodiálisis. El procedimiento ilustrado en la figura 4.18 es compuesto de las siguientes fases:[26]

1. Todas las aguas de lavado provenientes de varias operaciones de los procesos de electrodeposición se mandan a la planta de tratamiento, manteniendo separadas las aguas ácidas y las aguas alcalinas.
2. Se mezclan las aguas ácidas y alcalinas en proporción tal de obtener un pH comprendido entre 3,5 y 4,5.
3. La solución obtenida en la fase precedente es tratada con el proceso de ósmosis inversa, obteniéndose así dos productos
  - Agua depurada que puede ser utilizada para lavados ulteriores.
  - Solución concentrada.
4. Tratamiento de la solución obtenida en la fase precedente con el proceso de electrodiálisis, junto a soluciones de baños exhaustos se pueden tratar para la recuperación de metales pesantes.
5. Las aguas residuales, reducidas en volumen, que contienen fosfatos, carbonatos, soda, pequeñas cantidades de metales pesantes, etc. se tratan de manera tradicional (neutralización y precipitación) y son descargadas.

#### 4.10.1.1 PRETRATAMIENTO Y PROCESO DE ÓSMOSIS INVERSA

Habiendo constatado que las aguas provenientes del decapado de una línea de cromado de componentes ferrosos en solución pueden contener hierro en solución de 20 hasta 100 mg/l [26], y sabiendo que el hierro es uno de los mayores responsables del “fouling” de la membrana osmótica en acetato de celulosa, se ha experimentado un pretratamiento que se hace en la fase de recolección de las aguas a tratar que permite limitar fuertemente el contenido de Fe, en la solución de alimentación del proceso de ósmosis inversa.

Por tanto la mezcla de las aguas de lavado se hacen en dos fases (fig. 4.19). En la primera fase se almacenan juntas las aguas de lavado del baño de decapado y las aguas de lavado de desengrase, la solución se mantiene a un pH 8,0-8,5 mediante dosaje de una solución de desengrase exhausta. En estas condiciones precipita el Fe como hidróxido que es eliminado mediante filtración, con cartuchos filtrantes en polipropileno de porosidad media 100  $\mu m$ .

En la segunda fase, a la solución precedente se añade las aguas de lavado ácidas provenientes del niquelado, cobreado, etc. se debe añadir de manera que el pH resultante sea entre 4,0 y 4,5. Previa filtración con cartuchos de polipropileno de porosidad 5  $\mu m$ , el agua puede enviarse a la operación de ósmosis inversa, operando en las condiciones establecidas es posible disminuir el Fe a menos de 2 mg/l.

Las concentraciones de las soluciones de prueba se mantuvieron constantes aunque en realidad ésta tiende a aumentar con el tiempo, debido a la acumulación de sales consecuencia de la separación del agua y las sales del mismo proceso, para evaluar mejor el comportamiento de las membranas osmóticas, se han preferido trabajar con una solución de concentración constante. Se utilizaron membranas celulósicas 990, 995, y 999 para tres efluentes diferentes de enjuagues de los baños de:

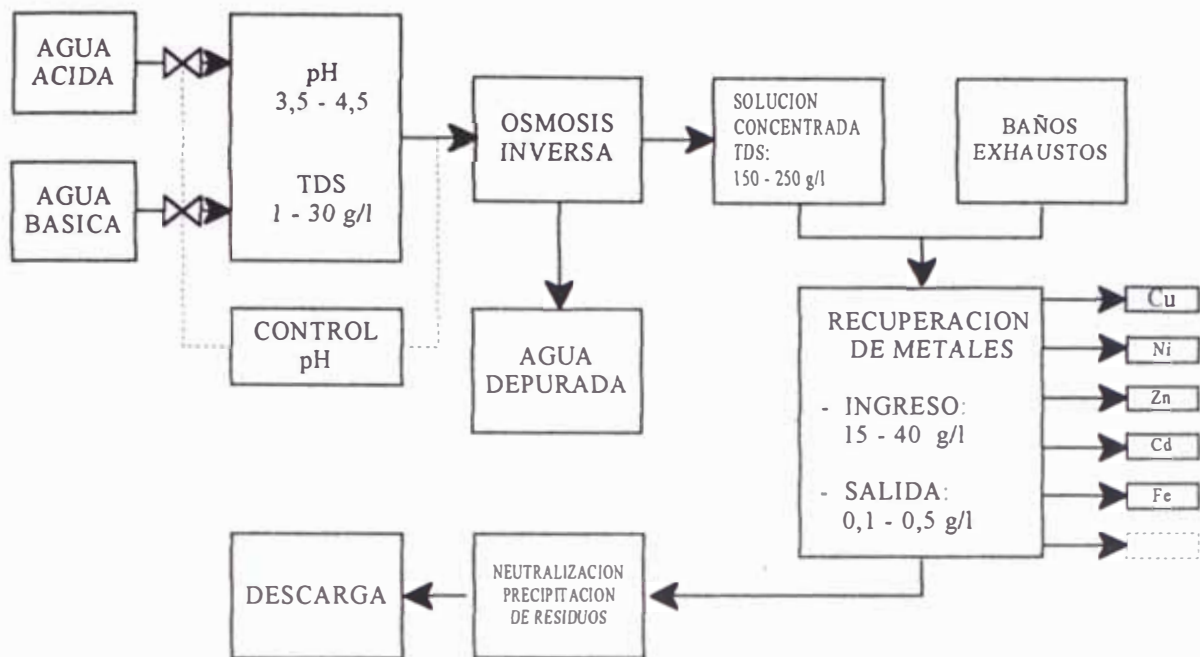


Fig. No. 4.18 PROCESO INTEGRADO PARA EL TRATAMIENTO DE LAS AGUAS DEL LAVADO GALVANICO.

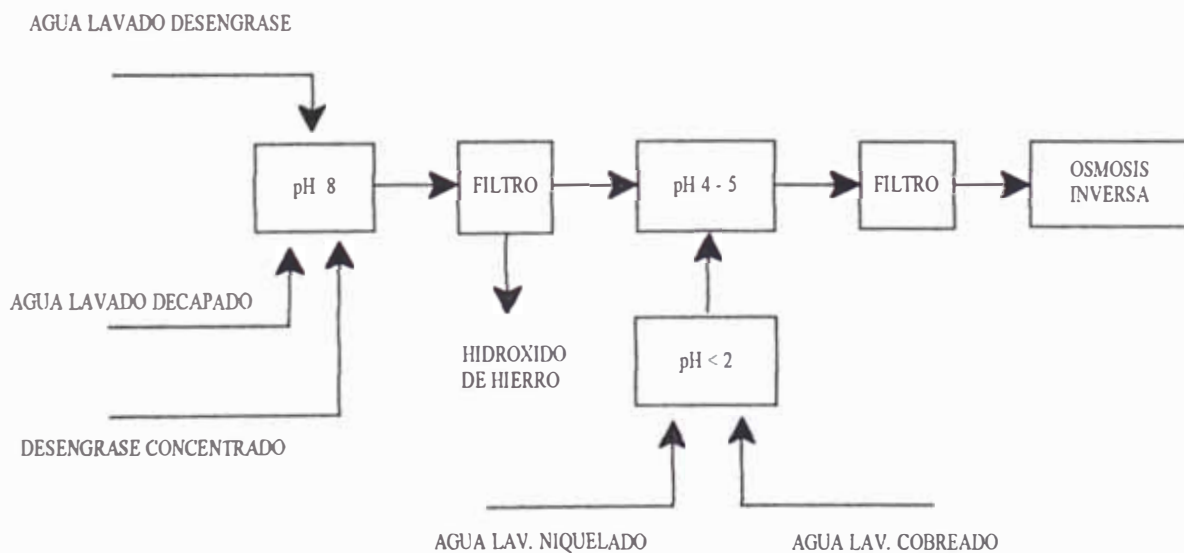


Fig. No. 4.19 PRETRATAMIENTO DE LA SOLUCION DE ALIMENTACION DE LA PLANTA DE OSMOSIS INVERSA



- 1.- Cobreado + niquelado + desengrase + decapado
- 2.- Cobreado+ zincado + desengrase + decapado.
- 3.- Cobreado + cadmiado + desengrase + decapado.

Se hicieron tres pruebas para cada efluente, cada una con diferente concentración, el flujo del permeado a la presión de 30 atm es de 90 l/m<sup>2</sup>d para la membrana 999. En función del tipo de membrana los rechazos hacia los iones de la membrana son del 97,5% al 99,9%, como promedio en todos los casos.

Como última prueba se realizó con el fin de evaluar la durabilidad y la eficiencia de las membranas osmóticas, una prueba con duración de 4217 horas, utilizando un efluente de cobreado, niquelado, decapado y desengrase. El resultado es una disminución gradual del flujo específico con el tiempo, de 1200 l/m<sup>2</sup>d al inicio y un valor de 400 l/m<sup>2</sup>d al final. Los rechazos son mayores del 90 % tanto para el níquel como para el cobre.

#### **4.10.1.2 RECUPERACIÓN DE LOS METALES POR ELECTRODIÁLISIS**

La recuperación de los metales de la solución concentrada producto de la ósmosis inversa se puede efectuar por vía electrolítica. Las soluciones a tratar contienen dos metales por prueba, como se ha visto anteriormente, para separarlos se debe realizar una electrodeposición a potencial controlado, además, dado que las soluciones de proceso no tienen la composición idónea para producir un buen depósito catódico, se debe emplear una membrana iónico selectiva de manera de mantener separados físicamente pero no eléctricamente, en tales condiciones se puede obtener buenos depósitos aun de soluciones con bajo contenido metálico. Por tanto se debe realizar dos fenómenos simultáneamente: la electrodiálisis y la electrodeposición a potencial controlado .

La membrana iónico selectiva usada es de tipo aniónico , por consiguiente deja pasar solamente aniones y rechaza los cationes, por tanto la solución a tratar se coloca

en el compartimiento catódico, así los cationes pueden llegar directamente al cátodo, mientras los aniones atraviesan la membrana y se concentran en el compartimiento anódico. El compartimiento anódico al inicio se llena con agua destilada y se regula el pH a 1 con ácido sulfúrico.

Se deposita primero el cobre a tensiones menores que 3,5 voltios y para separar el níquel a tensiones mayores que 3,5 voltios, por tanto para optimizar los parámetros se han hecho diferentes pruebas [26], primero para recuperar el cobre y luego el níquel. Se hicieron las pruebas con la celda abierta y cerrada mostrada en la Fig. 4.20. Las condiciones óptimas de operación del proceso se muestran en la Tabla 4.10, encontrada para la celda abierta y cerrada.

Tabla 4.10 CONDICIONES OPTIMAS DE  
PROCESO PARA LA RECUPERACIÓN DE NÍQUEL Y COBRE

CELDA	Tensión de electrodos V	Densidades de corriente mA/dm <sup>2</sup>	Notas
Cerrada cobre	2	155	Sin membrana iónico selectiva
Cerrada níquel	4 - 4 2	70	Con membrana
Abierta cobre	2	330	Sin membrana
Abierta níquel	4,2	1600	Con membrana

En ambos tipos de celda se obtuvieron elevados grados de pureza de los metales recuperados, cobre 99% y níquel 97%. La eficiencia electrolítica para el níquel y cobre en ambas celdas superaron el 50%. Estos resultados experimentales obtenidos de los laboratorios, ha permitido proyectar plantas prototipo para verificar experimentalmente el proceso entero.

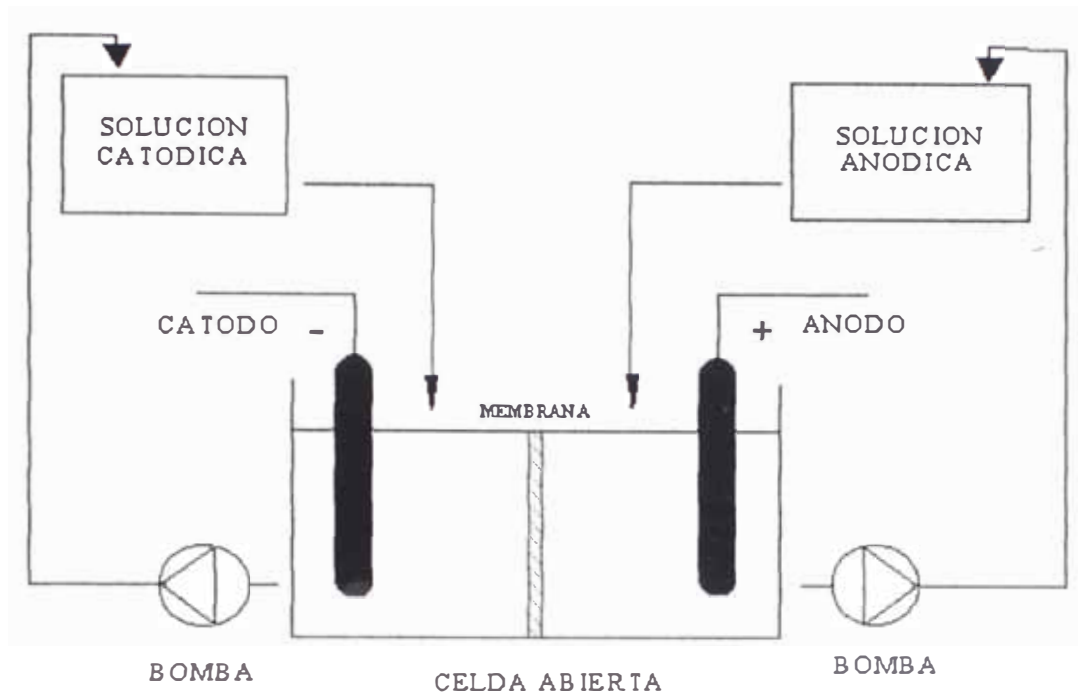


Fig No. 4.20 ESQUEMA DEL PROCESO USADO PARA LA RECUPERACION DEL COBRE Y NIQUEL USANDO LA CELDA CON MEMBRANA IONICO-SELECTIVA

#### 4.10.2 TRATAMIENTO DE EFLUENTES CON COLUMNAS DE INTERCAMBIO IONICO EN CIRCUITO CERRADO

Este tratamiento permite regenerar el agua de lavado y ser reutilizada, existiendo la posibilidad de recuperar las sustancias químicas usadas en los baños electrolíticos. Este tipo de instalaciones utiliza las técnicas de intercambio iónico, ósmosis inversa y evaporación múltiple. Una planta con tratamientos de cianuros, cromatos y metales pesados hace uso de resinas de intercambio iónico que permite el reciclado continuo de las aguas de lavado. Se puede hacer uso de tres columnas o unidades, cada una con una resina específica.

1. Para metales (Ni, Cu, Zn, Al, Cr, Fe, Cd, Sn, etc.)
2. Para aniones fuertes (cloruros, sulfatos, cromatos)
3. Para aniones débiles (cianuros, silicatos, boratos)

Se necesitan dos sistemas, cada uno con tres columnas de intercambio para lograr la continuidad del reciclo, cuando uno de ellos se agota, mientras su regeneración el otro sistema entra en funcionamiento. Los pequeños volúmenes de soluciones producto de la regeneración, según las posibilidades se podrá regenerar o depurarlas por métodos convencionales.

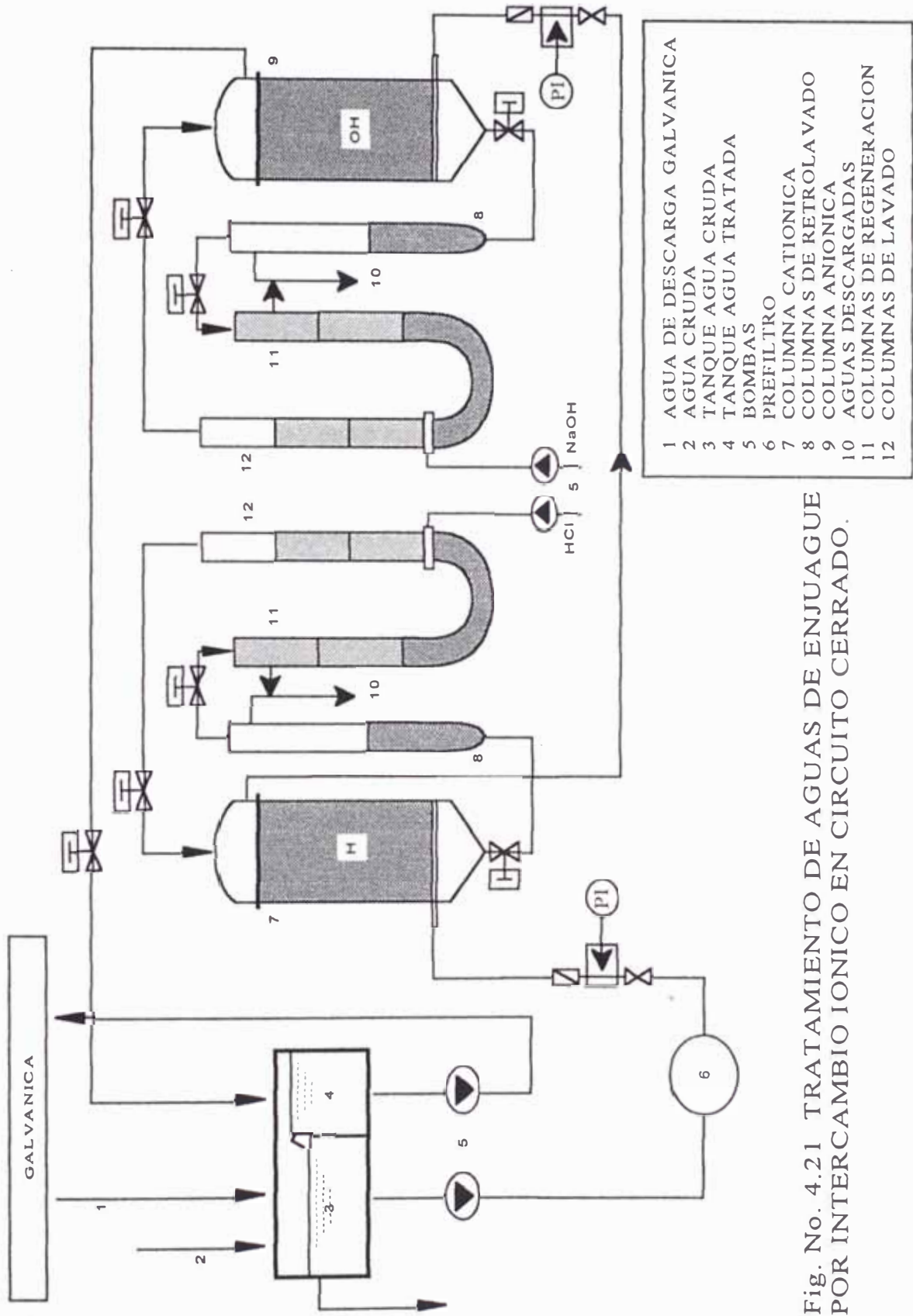
Entre los sistemas completamente automatizados en circuito cerrado de intercambio iónico con flujo continuo, existe el llamado Servo-Kontimat que se muestra en la Fig. 4.21, ha sido realizado por la compañía alemana Hager + Elsässer. Esta planta se distingue por el hecho que el intercambio, el lavado en contracorriente y la regeneración se hacen al mismo tiempo en una disposición especial de las columnas de trabajo. Es como si las resinas agotadas fuesen continuamente evacuadas y sometidas a regeneración, mientras otras resinas regeneradas son adicionadas a la columna de tratamiento. Se ha logrado aprovechar el principio de intercambio iónico y regeneración en contracorriente, obteniendo un menor uso de las cantidades de resina, menor espacio ocupado y un ahorro de regenerante y agua.

Cada columna principal está constituida de otra columna de lavado en contracorriente y regeneración. El sistema ofrece muchas ventajas respecto a otras instalaciones de intercambio convencionales, el rendimiento del intercambio es cercano al teórico por actuar en contracorriente, además se pueden tratar soluciones concentradas dado el menor tiempo de retención y resolver problemas de recuperación de insumos costosos.

#### **4.10.2.1 DESCRIPCIÓN DE LAS ETAPAS DE FUNCIONAMIENTO**

**1. Columna de ejercicio.** Se tiene 3 etapas de trabajo:

- La alimentación es por la parte inferior de la columna en flujo ascendente.
- El retorno de la resina regenerada de la columna de lavado y la carga de la resina agotada en el cono inferior de la columna. Para obtener la evacuación de la resina



- 1 AGUA DE DESCARGA GALVANICA
- 2 AGUA CRUDA
- 3 TANQUE AGUA CRUDA
- 4 TANQUE AGUA TRATADA
- 5 BOMBAS
- 6 PREFILTRO
- 7 COLUMNA CATIONICA
- 8 COLUMNAS DE RETROLAVADO
- 9 COLUMNA ANIONICA
- 10 AGUAS DESCARGADAS
- 11 COLUMNAS DE REGENERACION
- 12 COLUMNAS DE LAVADO

Fig. No. 4.21 TRATAMIENTO DE AGUAS DE ENJUAGUE POR INTERCAMBIO IONICO EN CIRCUITO CERRADO.

- agotada se debe detener el proceso por un tiempo de 30-90 segundos. Así se permite el relleno de la resina en el cono, volumen que corresponde a la resina agotada. Al mismo tiempo se transporta y se carga un volumen equivalente de resina regenerada por la parte superior de la columna.
- Ejercicio y transporte de la carga agotada a la columna de retrolavado; durante esta fase se abre la válvula de salida del cono inferior de la columna de trabajo. A causa de la presión del agua de entrada, la resina agotada recogida en el cono es llevada de la columna de trabajo a aquella de retrolavado.

## 2. Columna de retrolavado . con 3 fases diferentes:

- Transporte de la resina de la columna de ejercicio;
- Retrolavado,
- Transporte de la carga de resina en la columna de regeneración.

## 3. Columna de regeneración y lavado. La columna es en forma de U, provee la regeneración y enjuague a la columna de ejercicio. La regeneración se hace con HCl y NaOH comerciales.

Este tipo de planta ha sido proyectado hasta par un flujo de 200 m<sup>3</sup>/h, se ha verificado por otra parte que existe una perdida del 6% de la resina anualmente. Entre la ventajas se puede citar:

- Debido a que el ciclo de lavado y regeneración es breve se tendrán daños irrelevantes de la resina por parte de sustancias fuertemente oxidantes.
- Las suspensiones coloidales sólidos y tensoactivos son eliminadas de la columna con el lavado en contracorriente antes de la regeneración.
- El consumo de reactivos y agua son proporcionales a la cantidad de contaminantes presentes.

- Con el funcionamiento continuo se mantiene una pérdida de presión constante de la planta.
- Reciclando el agua de transporte y lavado se obtiene un ulterior ahorro de agua.
- La planta es automatizada en base al grado de pureza de agua tratada y no en base a tiempo o volumen de operación.
- Si la salinidad del efluente aumenta, es posible un tratamiento de depuración aun cuando este exceso alcanza un 25%.
- La planta se puede operar manualmente en caso de cualquier imperfecto de la automatización.



## **CAPÍTULO V**

### **DISEÑO Y EVALUACIÓN ECONÓMICA DEL SISTEMA DE TRATAMIENTO CONVENCIONAL**

#### **5.1 GENERALIDADES**

Las características de las aguas residuales han mostrado, en forma particular, la problemática de la naturaleza fisico-química que impiden la generalización del tipo de tratamiento a adoptar. Las características químicas de las aguas residuales están sujetas a fluctuaciones con el tiempo en función a las condiciones operativas de la planta galvánica; se pueden encontrar notables diferencias entre diversas plantas industriales aunque operen con el mismo ciclo galvánico.

La presencia simultánea de altas concentraciones de metales pesados, tensoactivos aniónicos y no iónicos, aceites emulsionantes y quelantes tipo EDTA, NTA, cianuros, como se ha manifestado en precedencia tienen la capacidad de formar complejos muy estables, aumentando la dificultad depurativa de cualquier sistema de tratamiento adoptado.

La concentración de los agentes contaminantes puede ser reducido sensiblemente, empleando algunas técnicas preventivas, y una adopción racional de un sistema de depuración. Después de una concienzuda búsqueda de información especializada, en un campo donde dicha información es muy limitada, y hasta prohibida, ocurre puntualizar como un aporte inicial a la solución del problema, todas

las normas fundamentales de la prevención en la generación de contaminantes. En algunos casos se ha verificado en la práctica que tales normas de prevención son tan eficaces y válidas, comparables al mismo sistema de depuración empleado.

### **5.1.1 PREVENCIÓN**

La solución de la contaminación puede, ser proyectada en la instalación del ciclo galvánico. Como principios generales se puede señalar:

1. Tanques de recuperación después de cada baño
2. Lavado en corrientes segregadas ( spray y contracorriente)
3. Sistemas en continuo para el retorno de las soluciones del tanque de recuperación al baño de tratamiento.
4. Filtración en continuo de las soluciones para aumentar su duración de los baños
5. Métodos de preparación que utilicen preferentemente la energía térmica y mecánica en vez de la eléctrica.
6. Modificaciones de proceso para minimizar las pérdidas por arrastre.
7. Sustitución de materiales y/o equipos
8. Utilización de procesos de recuperación de reactivos, metales y el agua.

En particular se debe verificar la posibilidad de limitar el uso de sustancias que forman complejos estables (EDTA, NTA, cianuros), tensoactivos no iónicos, compuestos que contengan sales de selenio y arsénico.

Se debe evitar en la medida de las posibilidades ciclos de trabajo que hagan uso de selenio, cadmio, arsénico plomo, antimonio y mercurio porque son elementos muy tóxicos y difícilmente depurables. Comparativamente el níquel, zinc y cromo son más fácilmente depurables, y en esta dirección continúa las investigaciones sobre las formulaciones de nuevos electrolitos, sobre con bajo contenido metálico.

Se ha verificado que cumpliendo solamente los 5 primeros principios de prevención. Se obtiene una disminución del 50% de la cantidad producida de todo fangos. Esto determina una facilidad mayor en el mantenimiento de la planta de tratamiento y una consecuente disminución de los costos de operación.

## **5.2 CONSIDERACIONES PRELIMINARES DE DISEÑO**

Los problemas de contaminación significa remover de las descargas o desechos los componentes nocivos hasta niveles de concentración legalmente consentidos. En los países industrializados se apunta a de las técnicas o procesos de reciclo total e integrado de todas las descargas “zero discharge”. Esto significaría la solución de los problemas ambientales porque no prevén la necesidad de descargar desechos al ambiente, aunque todavía tal tecnología de reciclo total al 100% no existe, pero sí una marcada aproximación.

La necesidad de la “descarga cero”, particularmente en las descargas galvánicas nace de las siguientes consideraciones:

- En nuestro medio dada la escasez, en el futuro el agua será más costosa, por tanto el ciclo cerrado del agua será siempre un factor primario en la economía de una instalación industrial.
- Los metales no son disponibles al infinito en nuestro planeta, tienden a disminuir las reservas. Nace entonces el problema de recuperar todos los metales, como ya se viene haciendo con los metales más costosos
- Operando en ciclo cerrado, los problemas de descontaminación de los desechos no existirán más, porque con la descarga cero al ambiente, se podrán reciclar al interno del proceso soluciones de concentraciones adecuadas, según las necesidades de operación. Esto vale para cualquier tipo de descarga, líquido o gaseoso. La única limitación será aquella del agua o del aire que deberá ser restituida al ambiente, con “cero” de agentes contaminantes (aquí el “cero” podrá ser impuesto por límites mínimos de una necesidad mundial de agua y aire puros).

En nuestro país estamos muy distante de estos objetivos de la “descarga cero”, pero será indispensable con mucha anticipación, desde ahora, sobre todo en las instalaciones futuras, proponer y desarrollar acciones con este concepto. Tarde o temprano las modificaciones de las tecnologías actuales conducirán al final a la “descarga cero”.

En el manejo de una planta galvánica se tiene a disposición varios procesos a seleccionar para la depuración de las descargas, como bien se ha podido exponer en los capítulos precedentes de este trabajo. En este capítulo se presenta un ejemplo del diseño de un proyecto, mostrando la inversión de capital y los costos de operación de una planta relativamente pequeña, se asumen 3 corrientes efluentes clásicas en galvánica; cianuros, cromatos y ácidos/bases. Se han tomado las concentraciones de los contaminantes dentro de los niveles de descarga para efluentes en la industria de los recubrimientos metálicos reportado por el EPA, como se muestra en la tabla 5.1.

**TABLA 5.1 RANGOS DE CONCENTRACIÓN EN LOS  
EFLUENTES DE DESCARGA**

CONTAMINANTE	RANGO mg / l
Cobre	0,032 - 273
Níquel	0,019 - 2954
Cromo:	
Total	0,088 - 526
Hexavalente	0,005 - 335
Zinc	0,112 - 252
Cianuros:	
Total	0,005 - 150
Tratable con cloro	0,003 - 130
Fluoruros	0,022 - 142
Cadmio	0,007 - 22
Hierro	0,410 - 1482
Plomo	0,663 - 25
Sólidos totales suspendidos	0,100 - 9970

### **5.2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS EFLUENTES**

Se debe tener especial cuidado en la caracterización de efluentes dado que como se a manifestado varias veces, los efluentes galvánicos tienen grandes fluctuaciones de volumen y concentración con el tiempo, que necesariamente se debe hacer el monitoreo para determinar los valores medios. Estas determinaciones serán hechas en un periodo de trabajo completo, es decir cuando los ciclos galvánicos sean completados. Se deben hacer en varios periodos del año y comparar los valores.

Como primera aproximación será necesario instalar reservorios de compensación, para uniformizar las variaciones de flujo y concentración.

### **5.3 SELECCIÓN DEL MÉTODO DE TRATAMIENTO**

En el Perú y particularmente en Lima existe una escasez de agua para el consumo humano, es de suponer el problema de la falta de agua en la industria, desde este punto de vista convendría usar un método de tratamiento que permita recuperar el agua, pero a manera de introducción al tratamiento de efluentes, en el presente trabajo se expone como ejemplo, una planta convencional, con la respectiva evaluación del costo de inversión y los costos de operación típicos en la industria de los recubrimientos. Como se sabe esta planta se limita a depurar los contaminantes degradados, no prevé el reciclaje del agua ni de las soluciones, es decir se trabaja en ciclo abierto. Algunos motivos que inducen a adoptar este sistema de tratamiento son:

- Es el sistema de depuración más económico en comparación a los otros porque no prevé la recirculación del agua.
- Es el sistema de depuración más conocido y usado actualmente en los demás países.
- Es el más indicado para una planta galvánica común, con tratamiento de cianuros, ácido crómico y los metales más comunes.

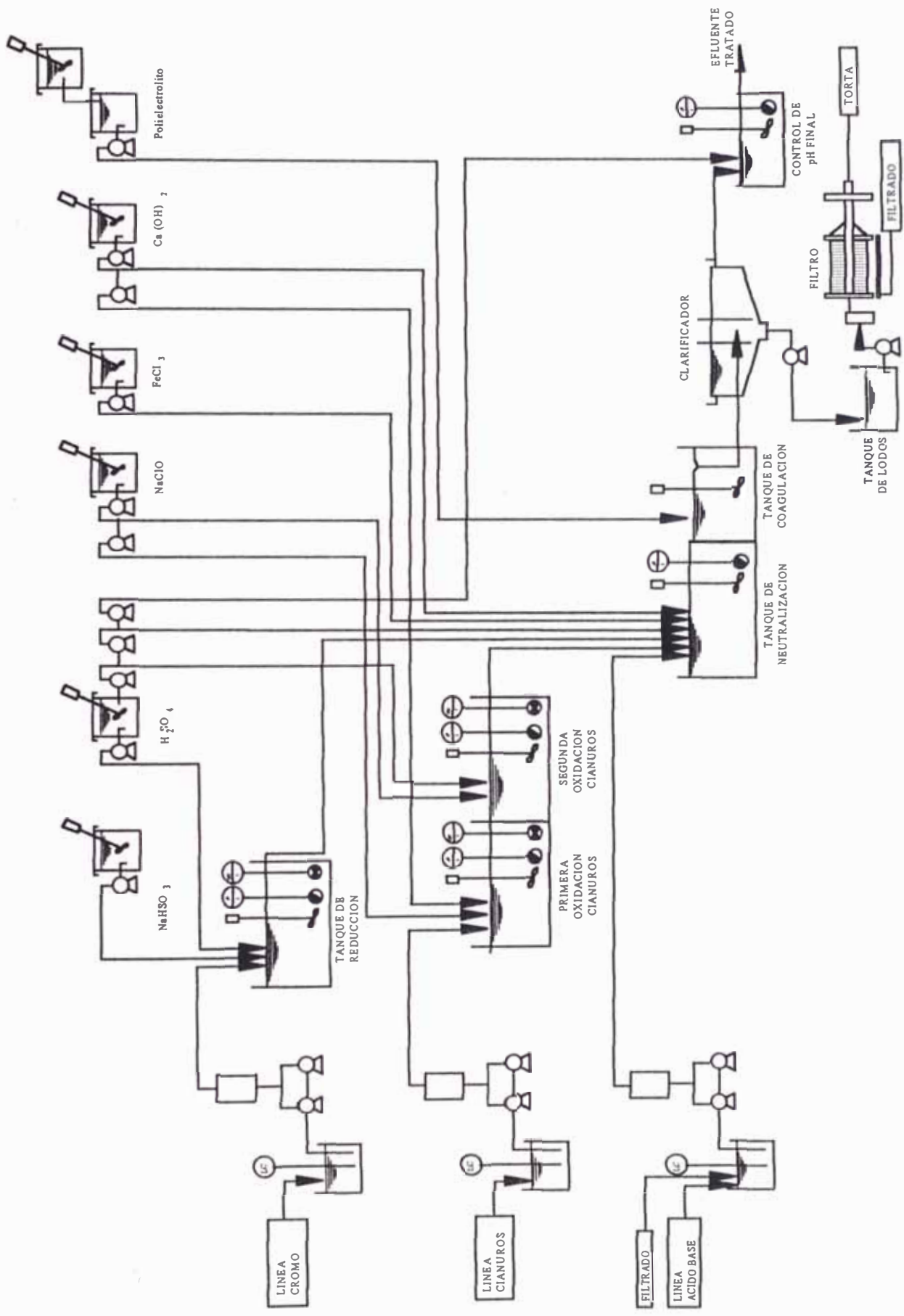


Fig. N° 5.1 DIAGRAMA DE FLUJO PARA EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES GALVANICOS.

## **5.4 PLANTA DE TRATAMIENTO CONVENCIONAL**

Este sistema es el más difundido, a diferencia del sistema con resinas, esta no prevé el reciclaje del agua depurada. El método consiste en una serie de reacciones de óxido-reducción, neutralización y en la sedimentación física de los hidróxidos metálicos y de partículas insolubles.

Sistema empleado por las pequeñas plantas galvánicas, en las que económicamente no justifica hacer una mayor inversión empleando el sistema cerrado. Se comenzará por la destrucción de cianuros con hipoclorito de sodio en medio alcalino, el cromo hexavalente se reduce con hiposulfito de sodio en medio ácido, y por último juntando todas las corrientes se eliminan los metales presentes como hidróxidos insolubles previa neutralización y sedimentación. El diseño de una planta de tratamiento de los efluentes galvánicas debe comenzar de la misma planta galvánica, se debe evitar diseñar la planta galvánica solo pensando en los baños electrolíticos dejando de lado la planta de tratamiento de efluentes.

Cabe remarcar que del desarrollo y las experiencias de las plantas de tratamiento se ha visto que aquellas convencionales a ciclo abierto tienden a ser sustituidas o integradas por las de ciclo cerrado. Si por razones de costo se elige una planta convencional, ésta debe ser hecha de un modo que en el futuro permita un fácil acondicionamiento a una de ciclo cerrado y posiblemente automatizada.

El tratamiento convencional de ciclo abierto comprende 5 transformaciones. La Fig. 5.1 muestra el diagrama de flujo completo de todas las operaciones descritas, típicas en una planta galvánica.

1. Oxidación de los cianuros.
2. Reducción del ácido crómico.
3. Neutralización / precipitación
4. Floculación / Clarificación.
5. Deshidratación de fangos.



Las reacciones son controladas a través medidores del pH y potencial óxido reducción que automáticamente pueden regular mediante electroválvulas o bombas de dosificación de los reactivos necesarios a la reacciones. Este sistema garantiza la depuración de todos los metales hasta concentraciones no inferiores a 0,5 mg/l, y de cianuros, cromatos, fosfatos dentro de los límites permisibles. Presenta grandes dificultades para la depuración de nitritos, nitratos y amoníaco.

Corrientemente se usa de NaOH para la neutralización y precipitación, por la menor cantidad de lodos producidos, se ha determinado que usando el NaOH en vez de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se disminuyen los lodos hasta en 60%. Sin embargo por conveniencia económica, dado que el precio de la cal es menor, y el costo de eliminación de sólidos no es apreciable comparado a otros países se puede emplear la cal como medio de neutralización.

Cabe remarcar que el sistema de depuración convencional no garantiza los límites permisibles para el selenio, cadmio, arsénico, plomo y mercurio. [29]

#### 5.4.1 ELIMINACIÓN DE CIANUROS POR OXIDACIÓN CON $\text{NaClO}$

Los efluentes provenientes del lavado de los baños cianurados se tratan en la unidad de oxidación haciendo uso del  $\text{NaClO}$ , las reacciones de oxidación de la primera y segunda etapa respectivamente son:



La mayoría de los sistemas en continuo se prefiere conducir las operaciones en 2 tanques de reacción conectados en serie. En el primera etapa, el pH se debe mantener entre 10 y 11 usando cal como medio alcalino. El pH en la segunda etapa debe mantenerse entre 8,5 y 9.

La unidad de oxidación es provista de agitadores que mantienen en mezcla continua la solución, mientras los electrodos para la medida el potencial redox, a través de un amplificador un regulador, controla una válvula magnética que permite la dosificación del NaClO, con un sistema análogo se controla la dosificación de Ca(OH)<sub>2</sub> para el control del pH.

El tiempo de reacción necesario es aproximadamente de 30 a 60 min. en cada etapa, con la aparición de un exceso de hipoclorito y la desaparición de cianuros se produce un salto neto de potencial de electrodo de negativo a positivo indicando el término de la reacción.

Como se observa la destrucción total del CN<sup>-</sup> en N<sub>2</sub> y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> que a su vez se disociará en CO<sub>2</sub> (g) . El requerimiento total teórico para la destrucción de cianuros es 7,2 kg de NaClO por Kg de CN<sup>-</sup>

En la Fig. 5.2 se muestra los costos de equipo de las unidades de oxidación. Para las unidades batch los precios incluyen 2 tanques de reacción con volumen equivalente a 4 h del flujo, todos los equipos auxiliares para la dosificación del hipoclorito y el control del pH y la instrumentación necesaria.

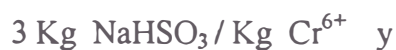
#### 5.4.2 REDUCCIÓN DEL ÁCIDO CRÓMICO CON NaHSO<sub>3</sub>

El Cr<sup>6+</sup> debe ser reducido necesariamente antes de ser precipitado como Cr<sup>3+</sup> insoluble. El Cr<sup>6+</sup> es reducido a través del NaHSO<sub>3</sub> en presencia ácida para lo cual se ajusta el pH entre 2 y 3 con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> la reacción es:



De la misma manera, la unidad es provista de un agitador para mantener en mezcla continua. La reacción es controlada por un electrodo que mide el potencial de oxidación reducción, ordenando una válvula magnética para la dosificación de NaHSO<sub>3</sub>

y de igual forma la dosificación del ácido. Este proceso de reducción requiere al menos 25-30 min. como tiempo de reacción. Los requerimientos teóricos de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{NaHSO}_3$  son:



En la fig. 5.3 se muestra los costos de equipos de las unidades de reducción del cromo, al igual que para los cianuros para pequeños flujos, las unidades batch consta de 2 unidades con capacidad equivalente a 4 h del flujo, la instrumentación más los equipos auxiliares para la dosificación de los reactivos.

### 5.4.3 NEUTRALIZACIÓN / PRECIPITACIÓN.

En este proceso las tres corrientes : productos de la oxidación de cianurados, los productos de la reducción del ácido crómico y las aguas de enjuague ácido/base son conducidos y mezclados en la unidad de neutralización donde se lleva a cabo la neutralización recíproca dado a que cada efluente tiene pH diferente, evitando de esta manera fuertes variaciones de pH en la sucesiva etapa de verdadera neutralización.

En la siguiente etapa se hace la neutralización con  $\text{Ca(OH)}_2$  y precipitación de los hidróxidos metálicos a un pH de 9 - 9,5, Al mismo tiempo es necesario una pequeña cantidad de un agente coagulante para facilitar la precipitación, generalmente se usa el cloruro férrico, sulfato de fierro o de aluminio. La neutralización se prefiere hacer siempre en flujo continuo porque la cantidad tratada es apreciable.

Cuando las corrientes están sometidas a variaciones exageradas de flujo y pH, se acostumbra usar varias etapas de neutralización, en la primera etapa se usa la mayor parte de la cal llevando a un pH 6, la neutralización final se hace en las siguientes etapas con la adición de cal para promover la precipitación. Con la finalidad mantener un eficiente control del pH se requiere como mínimo un tiempo de retención de 30 min.

En la fig. 5.4 se muestra el costo de equipo para las unidades de neutralización usadas en la industria galvánica de flujo continuo. Incluye los equipos de control del pH y los equipos auxiliares para la dosificación de la cal.

#### **5.4.4 FLOCULACIÓN / CLARIFICACIÓN**

Es otra operación de flujo continuo que sirve para sedimentar los hidróxidos metálicos formados producto de la precipitación, sedimentan en el fondo de la unidad y el agua clarificada fluye por rebose del clarificador.

La eficiencia de remoción depende de la velocidad de sedimentación de los sólidos suspendidos en la alimentación a causa de los pequeños tamaños de partículas y la pequeña diferencia de densidad de éstos comparadas al agua. Para superar estos inconvenientes, se acostumbra usar agentes floculantes orgánicos como los polielectrolitos que se adicionan en pequeñas cantidades ( 10 - 20 mg/l ). La precámara a la sedimentación es la floculación, ésta es acompañada de una lenta agitación para promover la formación de los flocs. La dosificación óptima del agente floculante y el diseño de la unidad de sedimentación, necesariamente se hacen en base a pruebas de laboratorio luego de una caracterización del efluente estudiado.

En la Fig. 5.5 se muestra el costo de equipo de clarificadores usados en la industria de los recubrimientos metálicos, es de tipo placas o láminas en la base para aumentar el área efectiva de sedimentación, los costos están representados en función del flujo volumétrico de alimentación. La unidad incluye el equipo de alimentación del floculante, una unidad separada de floculación y los accesorios para la evacuación de los periódica de los lodos.

#### **5.4.5 DESHIDRATACIÓN DE FANGOS.**

Los lodos provenientes del clarificador se acostumbra almacenar en tanques de capacidad apreciable, antes de ser conducidos al sistema de deshidratación o sistema

de filtración usado. Los lodos contienen entre 3-5% de sólidos, y son deshidratados hasta un contenido de 20-30% de sólidos; el filtro prensa debe ser provisto de una bomba de alta presión con filtro adecuado para alimentar los fangos, y el agua filtrada es retornada al clarificador.

En la Fig. 5.6 se muestra el costo de equipo para los tanques de almacenamiento de lodos como función de la capacidad del tanque. De la misma manera el costo de equipo del filtro prensa se muestra en la Fig. 5.7, incluye bomba de alta presión, equipos auxiliares para carga y descarga. El material es acero, las placas son de polipropileno y los filtros de tela. La capacidad de trabajo del filtro se basa en concentraciones de sólidos de 2 % y 20 % de las corrientes de entrada y salida de la unidad respectivamente. La presión de la operación puede alcanzar a 10 - 15 Kg/cm<sup>2</sup>.

## **5.5 COSTO DE INVERSIÓN**

El costo de inversión para la planta descrita depende casi en su totalidad del flujo, es decir de la cantidad de efluentes a tratar. En nuestro caso se ha elegido los flujos mostrados en el diagrama de la Fig. 5.8 y de las figuras 5.2 al 5.7 se han tomado los costos de todos los equipos usados, los resultados se resumen en la Tabla 5.2.

Los costos mostrados todas los gráficos se refieren al año 1984, ha sido necesario actualizar, utilizando los índices (CE INDEX), se tienen los valores de 322,7 y 381,2 para 1984 y junio del 96 respectivamente.

En base a datos de las compañías especializadas en equipos para el tratamiento de efluentes, se sabe que el costo de inversión de una planta convencional representa aproximadamente el 20 - 25 % del costo de inversión total de la planta galvánica.[52]

Cabe señalar que la planta galvánica mencionada cuenta con todos las técnicas de proceso y de seguridad de acuerdo a normas de Ley en Europa, como son sistemas de enjuague que aseguran técnicamente el proceso de electrodeposición,

con controles de calidad estrictos, además equipos de aspiración para ácidos y cianuros separados que mantengan los ambientes de trabajo con niveles permisibles.

**TABLA 5.2 COSTO DE INVERSIÓN - TRATAMIENTO CONVENCIONAL  
(DÓLARES 1984)**

<b>EQUIPOS</b>	<b>PRECIO</b>
1. Sistemas de tuberías, accesorios y conexiones	\$ 1000
2. 3 tanques de recolección: ( 2 de 1000 l + 1 de 2000 l )	8000
3. Unidad de reducción cromatos ( sistema discontinuo 1000 l/h)	10000
4. Unidad de oxidación cianuros ( sistema discontinuo 1500 l/h)	10000
5. Neutralizador ( sistema continuo 5500 l/h)	18000
6. Floculador/clarificador ( sistema continuo 5500 l/h)	23000
7. Tanque almacenamiento lodos ( 5000 l )	3000
8. Filtro prensa ( sólidos al 20% = 11 l/h. alimentación al filtro al 2% sólidos = 110 l/h.)	12000
<b>Total</b>	<b>\$ 85000</b>
<b>Contingencias</b>	<b>8500</b>
<b>TOTAL COSTO DE EQUIPOS ( \$1984 )</b>	<b>93500</b>
<b>TOTAL COSTO DE EQUIPOS ACTUALIZADO( \$ JUN. 96)</b>	<b>110500</b>
<b>COSTO TOTAL INSTALADO EN EL PERÚ ( \$ 1996 )</b>	<b>166000</b>

NOTA.- Se ha considerado aranceles 15%, IGV 18%, seguros y desaduanaje 7% e instalación de los equipos 10 %.

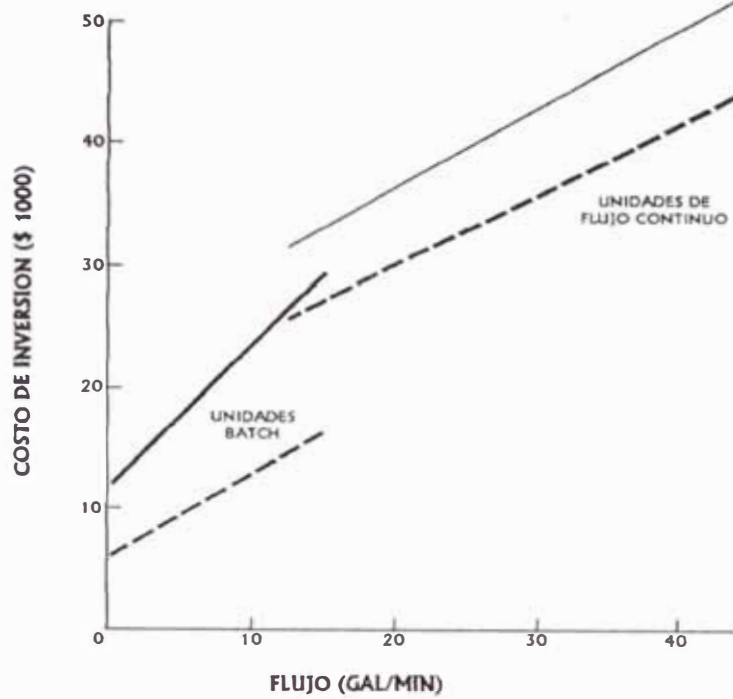


Fig. No 5.2 COSTO DE INVERSION PARA LAS UNIDADES DE OXIDACION DE CIANUROS.

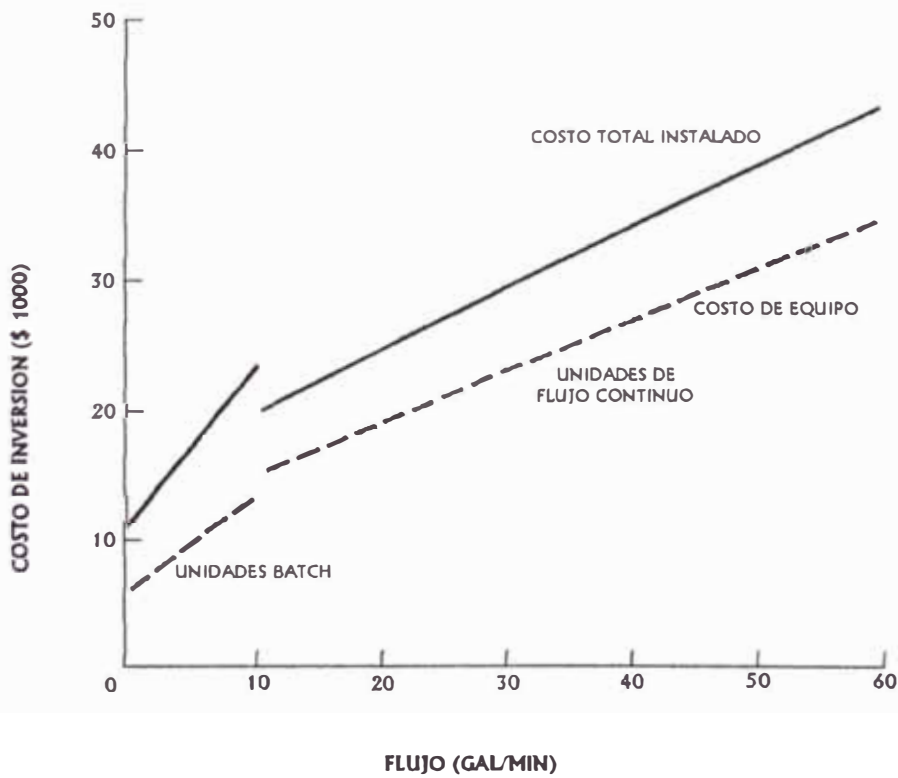


Fig. No 5.3 COSTO DE INVERSION PARA LAS UNIDADES DE REDUCCION DEL CROMO



## 5.6 COSTOS DE OPERACIÓN.

Los costos de operación dependen de varios factores:

- Costo de eliminación de desechos sólidos (derechos Municipales).
- Costo de los reactivos usados.
- Costos de operación y mantenimiento.
- Costos de servicios (electricidad y vapor).
- Gastos generales y depreciación.

El costo de los componentes mencionados para efectos de evaluación se han tomado valores promedios del mercado y se muestra en la Tabla 5.3

**TABLA 5.3 COSTOS BASE PARA LA EVALUACIÓN DE  
LOS COSTOS DE OPERACIÓN**

	BASE
Costos de operación:	
Mano de obra	\$ 1,5 / h
Supervisión	\$ 2 / h
Mantenimiento	6 % de la inversión
Gastos generales de planta	0,58(M. de obra + Supervisión +Labor de mantenimiento); Labor de mantenimiento = 0,37x(costo de mantenimiento)
Depreciación constante (10 años)	10 % de la inversión
Impuestos y seguros	1 % de la inversión
Costo de servicios:	
Electricidad	0,40 \$/KW-h
Vapor	-

\*Costos en base al USEPA para la industria de los recubrimientos

### 5.6.1 COSTO DE REACTIVOS

Estos costos son dependientes de la concentración de los contaminantes, del flujo volumétrico, y del tipo de reactivos seleccionados para el tratamiento.

A causa de las reacciones químicas por el uso de reactivos, los reactivos seleccionados, según el tipo requerirán diferentes dosificaciones, producirán diferentes volúmenes de lodos para eliminación, y diferentes eficiencias de remoción

Los reactivos comunes usados en la industria de los recubrimientos metálicos son el  $\text{NaHSO}_3$ , para la reducción de los cromatos, el  $\text{NaClO}$  para la oxidación de cianuros y el  $\text{NaOH}$  o  $\text{Ca(OH)}_2$  para la neutralización / precipitación. Estos costos y de otros reactivos usados para el tratamiento se muestran en la Tabla 5.4. Los precios son promedios en el mercado nacional y en base a éstos se ha elaborado el modelo para el tratamiento convencional mostrada en la Fig. 5.9, El modelo es útil para calcular el consumo de reactivos (factor de consumo) y el costo asociado (factor de costo) basado en un determinado flujo volumétrico de cada corriente y los respectivos flujos máxicos de los contaminantes.

**TABLA 5.4 PRECIOS DE REACTIVOS PARA EL TRATAMIENTO**

REACTIVOS	PRECIO( \$ / Kg )
Hidróxido de calcio $\text{Ca(OH)}_2$	0,43
Bisulfito de sodio $\text{NaHSO}_3$	1,40
Hipoclorito de sodio $\text{NaClO}$	1,8
Ácido sulfúrico $\text{H}_2\text{SO}_4$	0,47
Hidróxido de sodio $\text{NaOH}$	0,80
Poliectrolito	10

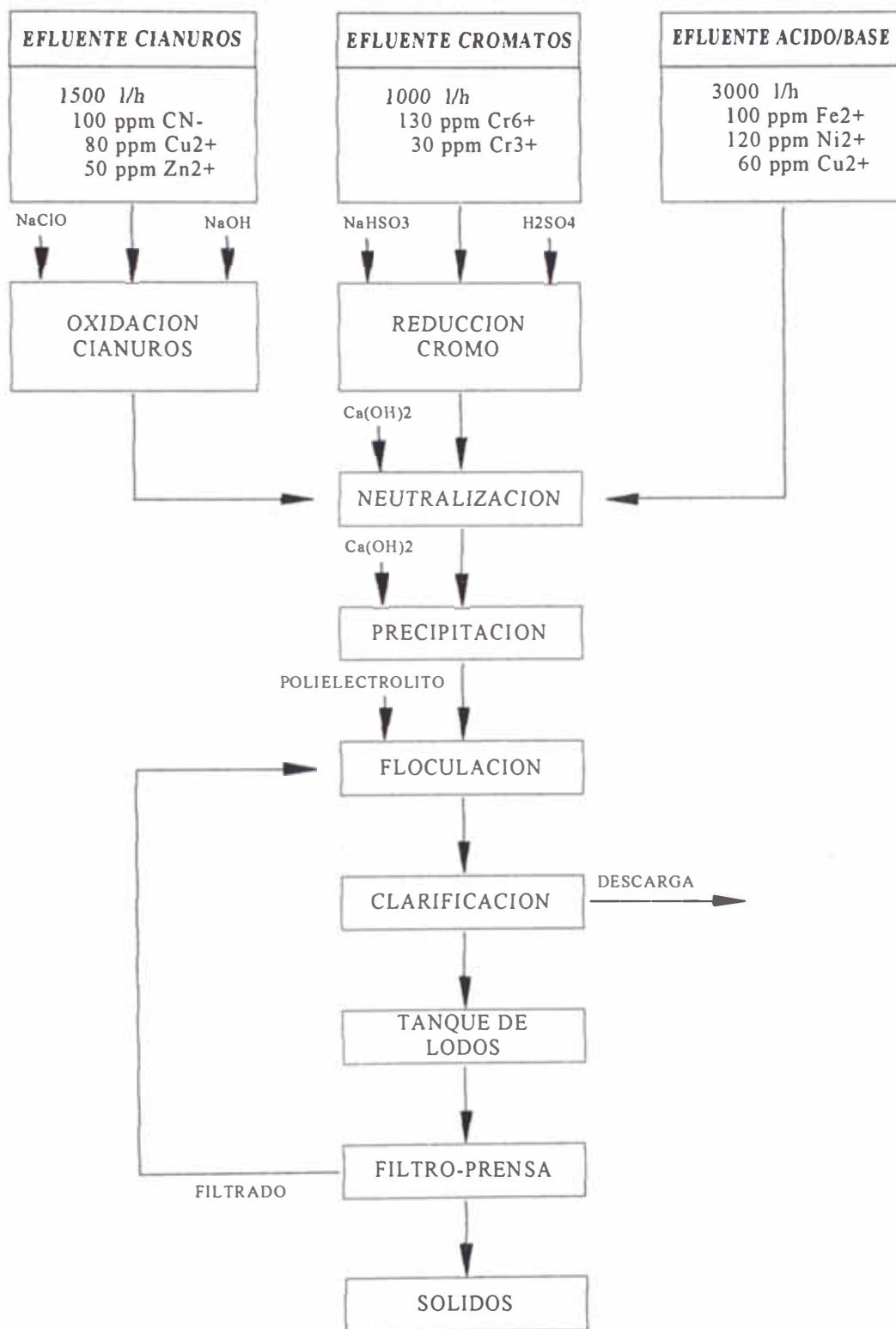


Fig. Nº 5.8 DIAGRAMA DE FLUJO DEL SISTEMA DE TRATAMIENTO.

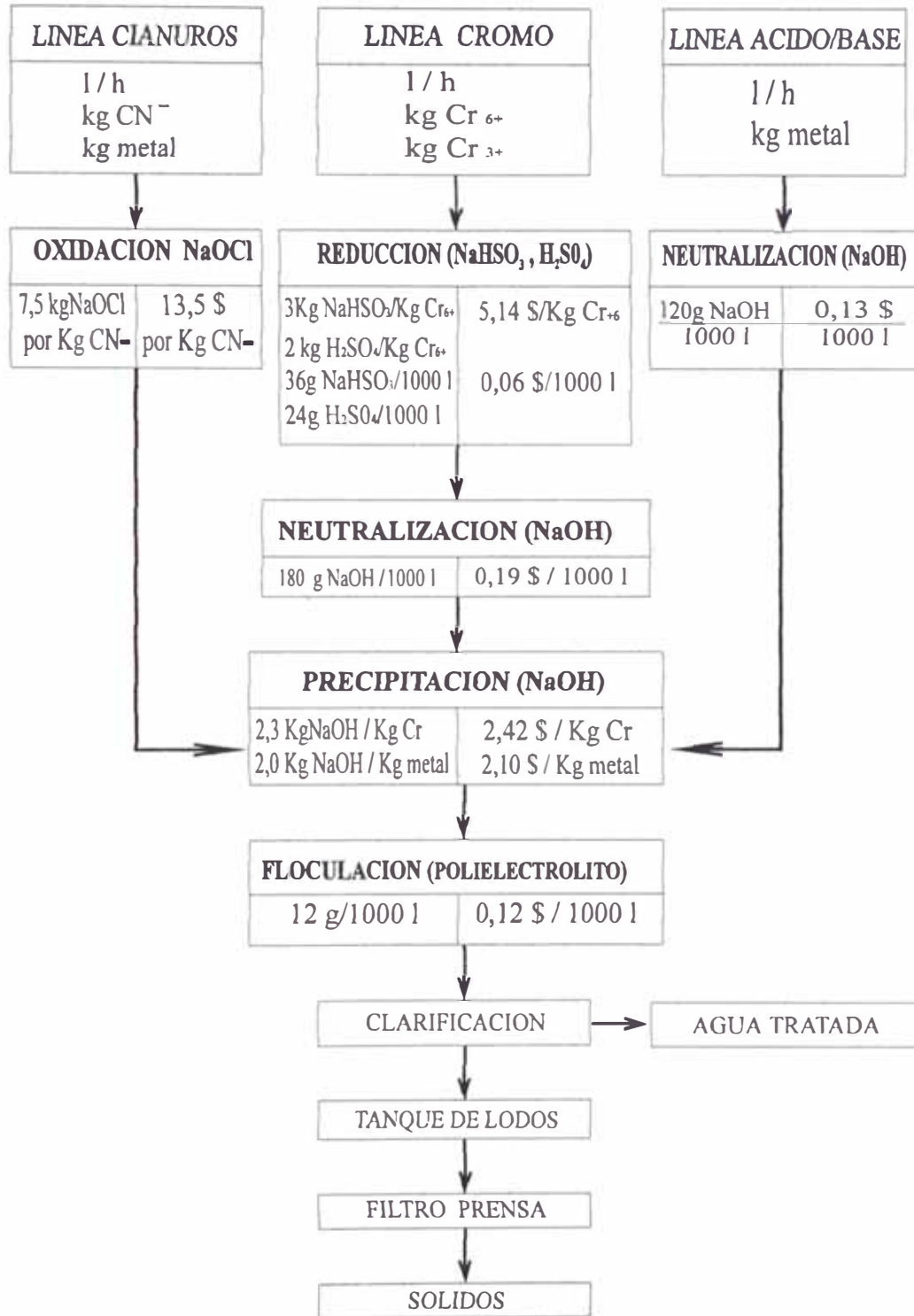
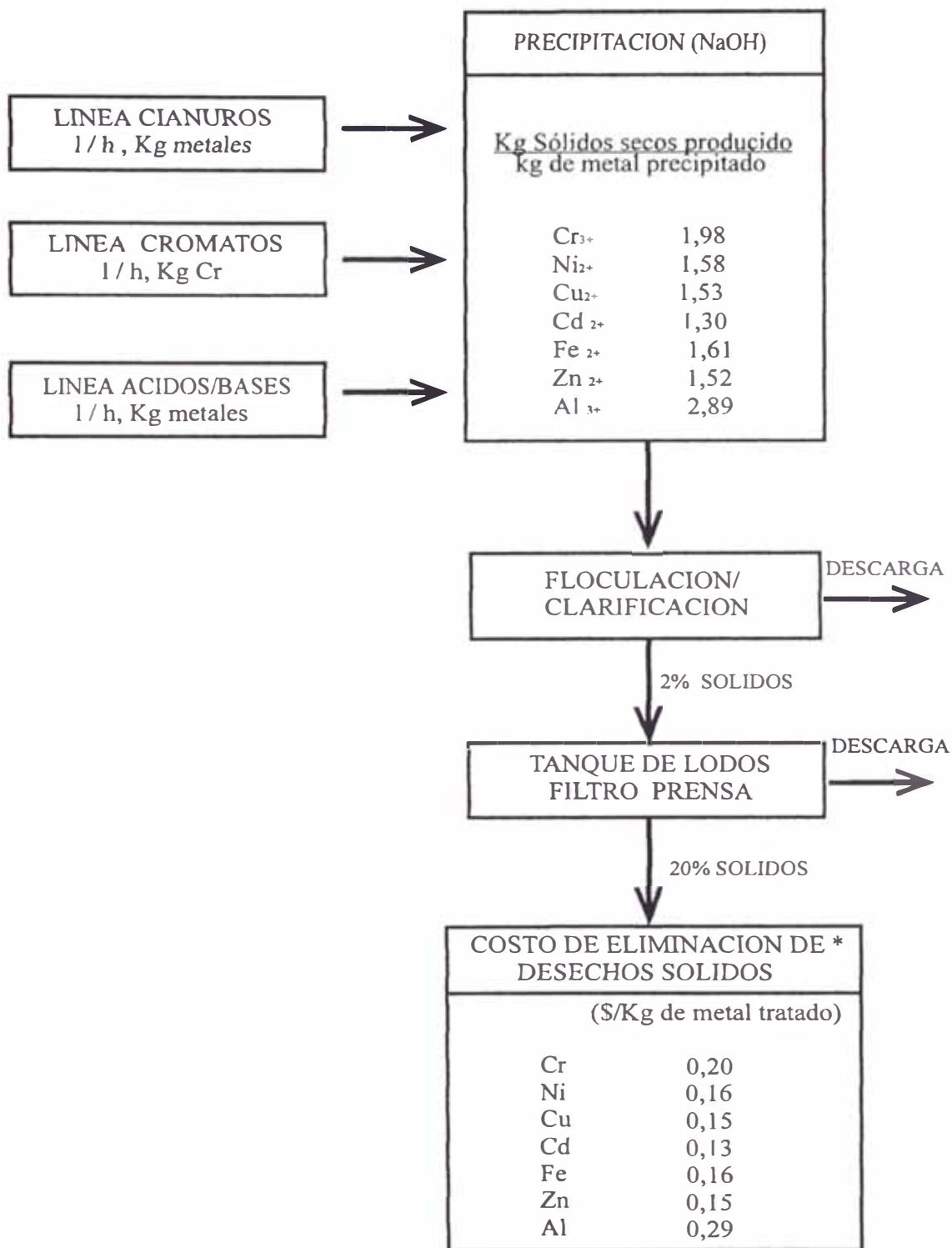
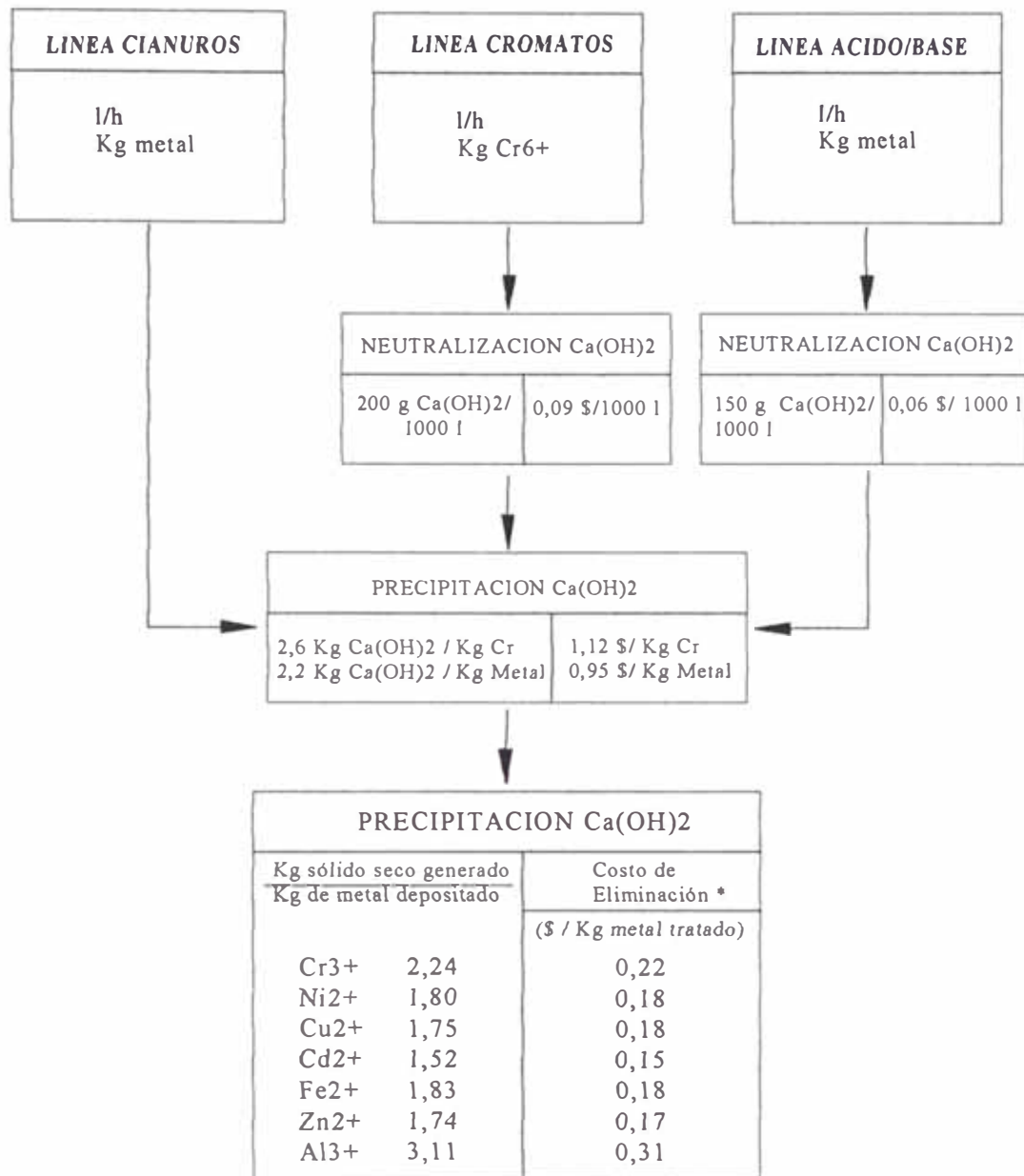


Fig. N° 5.9 CONSUMO Y FACTORES DE COSTO DE REACTIVOS EN EL TRATAMIENTO CONVENCIONAL



\* Se ha asumido costo de Eliminación igual a 2\$/ 100 l.

Fig. N° 5.10 GENERACION DE SOLIDOS Y FACTORES DE COSTO DE ELIMINACION USANDO SODA CAUSTICA NaOH



\* Se ha asumido el costo de eliminación de sólidos igual a \$ 2 / 100 l.  
El consumo de Cal para la neutralización es un 20% mayor del requerido. El 10% de la Cal se ha considerado insoluble y su costo de eliminación igual a \$ 2 / 100 l.

Fig. Nº 5.11 CONSUMO Y GENERACION DE SOLIDOS-FACTORES DE COSTO USANDO CAL Ca(OH)2

## 5.6.2 COSTOS DE ELIMINACIÓN DE LODOS.

La planta convencional de tratamiento de efluentes produce 2 descargas como resultado de la depuración de los metales: agua clara del clarificador y los lodos de la base del clarificador o del sistema de deshidratación empleado (filtro prensa). Los costos de la eliminación de los lodos asociados a dichas descargas son específicas del lugar, y dependen de la disponibilidad del medio (cementerio de desechos) previo una tasa de derechos a la Municipalidad u otro organismo encargado.

En otros países estos costos pueden alcanzar de 1 a 3 dólares por galón de lodos descargados. Para efectos de cálculo, dado que en nuestro medio no se disponen este tipo de desechos, se ha asumido arbitrariamente un costo de 2 dólares por cada 100 l de lodos descargados. Igualmente para el agua descargada a los colectores públicos asumiendo que se hiciera tratamiento de desechos urbanos se tendría que pagar otra tasa por el agua descargada, como se hace en otros países. Estos costos como se puede apreciar aumentarán el costo de tratamiento y por tanto el costo del producto terminado.

La selección del reactivo neutralizador se hace en base al costo, el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  es el más económico pero produce gran cantidad de lodos en comparación del  $\text{NaOH}$ . En la Fig. 5.10 y 5.11 se han preparado modelos de la generación de sólidos y sus costos de eliminación asociados por cada Kg de metal precipitado, utilizando soda y cal respectivamente. Se ha asumido que los lodos resultantes contienen 20% de sólidos y su costo de eliminación igual a \$2/100 l.

La Tabla 5.5 presenta los costos de reactivos y de eliminación de los lodos producidos utilizando los factores usados en las figuras 5.9 y 5.11. Los cálculos se basan en 3600 h/año de operación ( 12 h x 300 d/año ).



**CUADRO 5.5 COSTOS DE REACTIVOS Y ELIMINACIÓN DE SÓLIDOS EN EL TRATAMIENTO CONVENCIONAL**

TRATAMIENTO	EFLUENTES l/h y kg/h	REACTIVOS NECESARIOS		ELIMINACIÓN DE SÓLIDOS	
		Costo Kg/h	\$ / h	Sólidos generados Kg/h	Costo de eliminación \$/h
OXIDACIÓN CIANUROS	1500 l/h 0,15 Kg/h CN <sup>-</sup> 0,12 Kg/h Cu <sup>2+</sup> 0,075 Kg/h Zn <sup>2+</sup>	1,125 Kg NaClO	2,03		
REDUCCIÓN CROMO	1000 l/h 0,13 Kg/h Cr <sup>6+</sup> 0,03 Kg/h Cr <sup>3+</sup>	0,426 Kg NaHSO <sub>3</sub> 0,284 Kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,60 0,13		
NEUTRALIZACIÓN CIANUROS CROMO ÁCIDO / BASE	1500 l/h 1000 l/h 3000 l/h	0,200 Kg Ca(OH) <sub>2</sub> 0,450 Kg Ca(OH) <sub>2</sub>	0,09 0,02		
PRECIPITACIÓN con Ca(OH) <sub>2</sub>	0,16 Kg/h Cr <sup>3+</sup> 0,30 Kg/h Cu <sup>2+</sup> 0,075 Kg/h Zn <sup>2+</sup> 0,36 Kg/h Ni <sup>2+</sup> 0,30 Kg/h Fe <sup>2+</sup>	0,416 Kg Ca(OH) <sub>2</sub> 0,660 " 0,165 " 0,792 " 0,660 "	0,18 0,29 0,07 0,34 0,28	0,358 0,525 0,131 0,648 0,549	0,04 0,05 0,01 0,06 0,05
FLOCULACIÓN	5 500 l/h	0,066 Kg polielectrolito	0,29		
TOTAL REACTIVOS		1,125 Kg NaOCl 0,426 Kg NaHSO <sub>3</sub> 0,284 Kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3,343 Kg Ca(OH) <sub>2</sub> 0,066 Kg floculante			
		5,244	4,86		
TOTAL SÓLIDOS GENERADOS				2,211	0,21

<b>COSTO ANUAL (\$) CONSUMO DE REACTIVOS</b>	<b>COSTO ANUAL (\$) ELIMINACIÓN DE SÓLIDOS</b>
<b>17500</b>	<b>800</b>

Nota.- Basado en 3600 h / año ( 12 h x 300 días/año)

### 5.6.3 COSTO TOTAL DE OPERACIÓN

Estos costos se pueden resumir a continuación en base a los datos disponibles y los cálculos efectuados, se puede notar que el mayor componente se refiere a los costos de los reactivos para el tratamiento, a diferencia de otros países en nuestro medio todavía se puede prescindir de los costos de mano de obra y de eliminación de lodos que no son significativos en el costo total.

Mano de obra (basado en 3 h. por turno de 6 h.)	2700
Mantenimiento (tabla 5.3)	6600
Gastos generales de planta (tabla 5.3)	3800
Depreciación (tabla 5.3)	16600
Impuestos y Seguros (tabla 5.3)	1700
Costo de reactivos (tabla 5.5)	17500
Costo de eliminación de desechos (tabla 5.5)	800
Servicios Electricidad (tabla 5.3)	5400
<b>TOTAL ( \$ / año )</b>	<b>55100</b>

### DIMENSIÓN DE EQUIPOS

- 1.- Tanques de recolección
  - 2 x 1000 l, diámetro 110 cm x altura 140 cm.
  - 1 x 2000 l, diámetro 150 cm x altura 140 cm.
- 2.- Unidad reducción cromatos
  - 2 x 4000 l, diámetro 160 cm x altura 210 cm.
- 3.- Unidad oxidación cianuros
  - 2 x 6000 l, diámetro 180 cm x altura 240 cm.
- 4.- Neutralizador
  - 150 x 150 cm x altura 180 cm.
- 5.- Floculador
  - 150 x 210 cm x altura 180 cm.
- 6.- Clarificador
  - 210 x 310 cm x altura 230 cm.
- 7.- Tanque almacenamiento lodos
  - 1 x 5000 l, diámetro 180 cm x altura 210 cm.

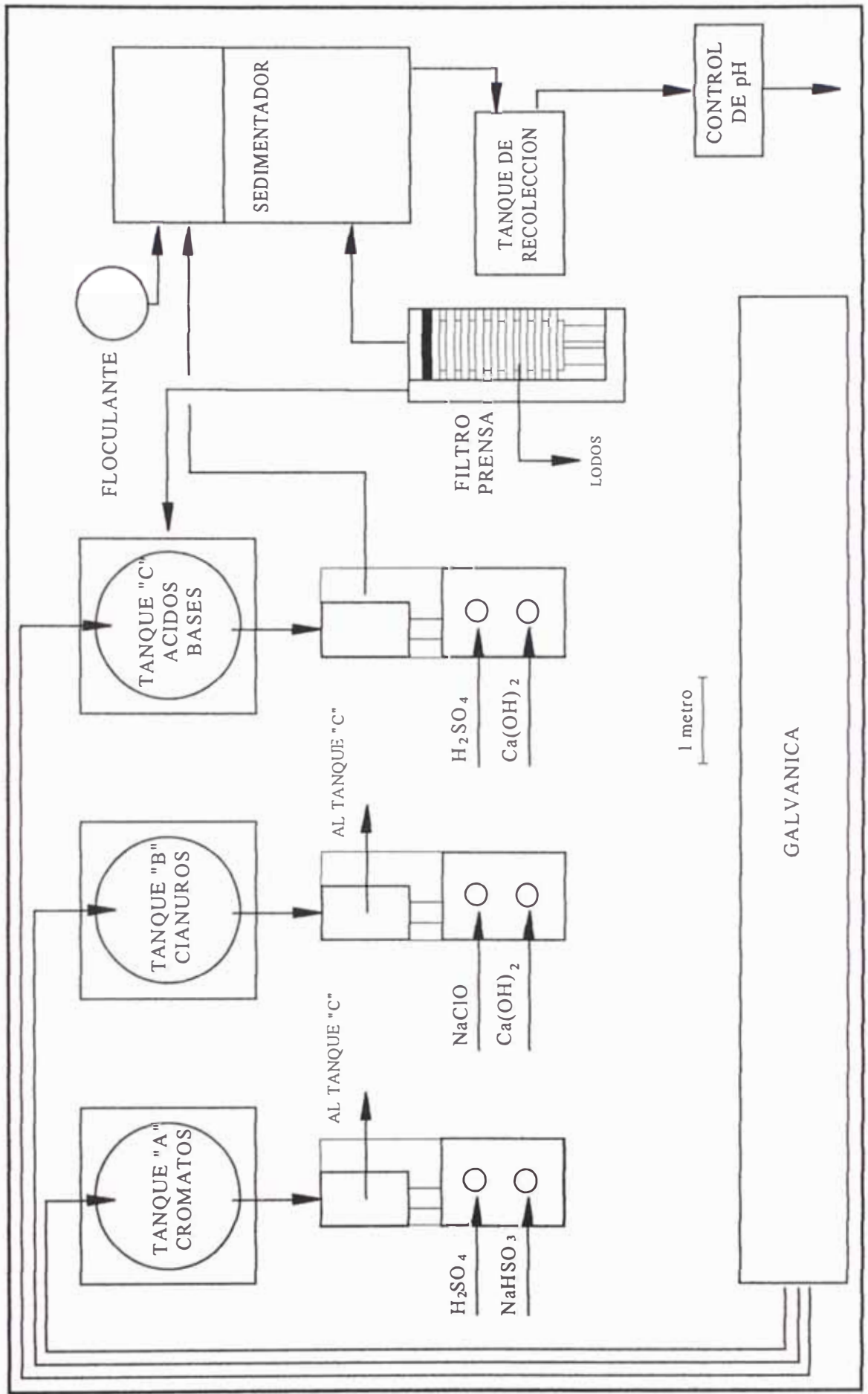


Fig. N° 5.12 DISTRIBUCION DE PLANTA - TRATAMIENTO DE EFLUENTES GALVANICOS.

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se ha puesto en evidencia que los costos de operación de la planta convencional llega a \$ 17500 por año, tomando en cuenta solo el consumo de reactivos, indudablemente es costoso el tratamiento en nuestro medio ( \$0,90/m<sup>3</sup> ), la causa se debe a los altos precios de reactivos en el mercado nacional, se nota que los precios son mayores respecto al precio internacional.

Debido a los altos costos de inversión en equipos usados en el tratamiento de efluentes añadido a los altos costos de operación, en el Perú una pequeña planta galvánica no puede permitirse una inversión de tal tipo, en consecuencia se puede recomendar llevar a cabo el tratamiento para muchas empresas galvánicas, es decir una especie de servicio que podría ofrecer una empresa dedicada exclusivamente al tratamiento de residuos galvánicos, como se viene haciendo todavía en otros países.

Las tecnologías de regeneración y recuperación, expuestas en el presente trabajo requieren de mayor inversión de capital. Estas son aplicables siempre y cuando la capacidad de la planta galvánica esté por encima de cierto nivel de producción, se debe considerar que los costos de las soluciones y el agua recicladas en el proceso pueden compensar los gastos de gestión de una planta de depuración tradicional.

Al finalizar este trabajo, se ha pretendido poner en disposición los alcances propuestos en el tratamiento de efluentes galvánicos. Se supone que servirá de base para un estudio más específico, como el dimensionamiento de una planta de tratamiento luego de una caracterización o identificación de los efluentes a tratar.

Cabe remarcar la importancia que representa la caracterización de los efluentes en una planta galvánica, como se ha mencionado, por naturaleza los efluentes galvánicos tienen grandes fluctuaciones de volumen y concentraciones, 2 plantas galvánicas con los mismos ciclos productivos no necesariamente producirán efluentes iguales, desde este punto de vista un diseño específico de una planta de tratamiento tiene sentido solo cuando se alcance mayor uniformización cuantitativa y cualitativa del nivel productivo. Por tanto, cuanto mayor sea el tamaño de planta galvánica será más apropiado el diseño de la planta de efluentes.

Para plantas pequeñas, como la mayoría presentes en Lima, quedaría la alternativa, del tratamiento acumulado, es decir como ya se hizo mención, una empresa dedicada exclusivamente al tratamiento de efluentes de todas aquellas imposibilitadas de hacerlo por las razones antes expuestas.

El tratamiento de los efluentes galvánicos resulta importante, teniendo en cuenta que en nuestro país no se hace, además dado el notable aumento que se registra en las pequeñas empresas dedicadas a este campo, por tanto es necesario estructurar una política racional de información, de actualización, de investigación y de intercambio técnico. Solo con la participación de las Asociaciones (S.N.I.), Organismos Públicos y Privados, Empresas, expertos y estudiosos será posible resolver el problema de la depuración de las descargas galvánicas que a causa de la multiplicidad y variedades de instalaciones requieren de soluciones particulares restrictivas caso por caso.

## BIBLIOGRAFÍA

- 1.- LIUNI RUSSO, “Tutela del Ambiente y Contaminación de las Aguas”,  
Ministerio del Ambiente - Roma Italia 1985.
- 2.- “PROBLEMAS DE LAS AGUAS EN ITALIA Y EUROPA”, Documento del  
Ministerio de Agricultura, 1990.
- 3.- BRULAND, K.W. “Trace elements en Sea-water in Chemical Oceanography  
(Chester and  
Riley ed. Academic Press, London) 1983.
- 4.- BRONDI, M.; DALL’AGLIO, M.; GARARA, E.; & GRAGNAMI, R. “Trace  
Elements in Italian Inland Waters. Natural versus Man-induced Origin”, Third  
European Meeting of the Society for Environmental Geochemistry and health,  
April 1985.
- 5.- Reglamento de Elaboración de Proyecto de Agua Potable y Alcantarillado para  
Habilitaciones Urbanas de Lima Metropolitana y Callao (SEDAPAL), Acuerdo  
de Directorio N° 013-004-93 (04/02-93), 1993.
- 6.- Reglamento de Desagües Industriales, Decreto Supremo N° 28/60 ASPL, 29  
noviembre 1960.
- 7.- TWIDWELL, L. G.; DANHKE, D. R.; McGRATH, S. F. “Detoxification of and  
Metal Finishing Sludge Material” . Freeman, Harry M. Physical Chemical  
Processes. Lancaster, 1990.
- 8.- USEPA. “Electroplating Point Source Category” , Code of Federal Regulations,  
July 1993.
- 9.- ULBRECHT, ALAN; WATTS, DANIEL J. “Waste Reduction Activities and  
Options for Manufacturer of Electroplating Chemical Products”, USEPA  
(United States Environmental Protection Agency) Cincinnati 1992.
- 10.- SVEN ERIK JØRGENSEN, “Industrial Waste Water Management”, Elsevier  
Scientific Publishing Company Amsterdam 1979.
- 11.- EUGENIO BERTORELLE “Tratato di Galvanotecnica” Volumen I HOEPL,  
Milano 1976.

- 12.- JAMES W. PATTERSON, "Industrial Wastewater Technology" Second Edition Butterworth Publishers 1985.
- 13.- C. FABJAN, "Galvanotechnik" 66, 2, 100 (1975).
- 14.- "WATER TREATMENT HANDBOOK" DEGREMONT, Water and the Environment , Sixth Edition France 1991.
- 15.- H. KORZ E. WEBER , "Galvanotechnik Operglanchenschutz" 4,97-1962.
- 16.- "NEW PROCESS DETOXIFIES CYANIDE WASTES" Environmental Sei. Technology 5, 1971
- 17.- GOLOMB A. "Aplication or Reverse Osmosis to Electroplating Waste Water" Part II Plating 59, 1972.
- 18.- LAUGHLIN, R.H. ROBOY, AND P. GOODERHAN, "Batch Hidrolisis Sistem for the Detruccion of Cyanides in Electroplating Effluents", 4th. Conference on Advanced Pollution Control for the Metal Finishings Industry USEPA, December 1982.
- 19.- L. OLIVERO, "Galvanotecnica e Nuove Finiture" XVII 4, 75 Milano 1975.
- 20.- J. M. CULOTTA AND W.F. SWANTON "Plating" , 55, 957 (1978)
- 21.- F. L. MOORE AND W. S. GROENIER "Plating and Surface Finishing 63, 8, 26 (1976)
- 22.- D. C. HOFFMAN "Plating" 60, 2, 157 (1973)23.-.
- 23.- PALMER S. A. "Technical Resuorce Document Treatment Technologies for Metal/Cyanide Containing Wastes USEPA/600/S2-81/106 (feb. 1988).
- 24.- FORRESTAL B. "Factors Which Affect the Success of Metal/Chemical Recovery Installations in Metal Finishing Industry" Ontario Canadá Reseach Fundation 67-98 5259/CI (1987).



- 25.- ENRICO DRIOLI E AFFAELE MOLINARI “Nuove Tecnologie per il Recupero dei Metalli delle Acque di Scarico Galvaniche” Dipartimento di Chimica, Università di Calabria Cosenza Italia.
- 26.- G. GALIMI, M. MONTALTO, “Galvanotecnica e Nuove Finiture” FIAT Engineering SPA Orbassano 1987.
- 27.- E. ROLLE, “Trattamento delle Acque Residuali” , HOEPL Milano Italia 1992.
- 28.- EUGENIO BERTORELLE , “Trattado di Galvanotecnica” , Volumen II HOEPL Milano 1979.
- 29.- “GALVANOTECNICA E NUOVE FINITURE”, Riassunto del Terzo Congresso Nazionale di Galvanotecnica, Aprile 1987 (Associazione Italiana Commercio Chimico).
- 30.- E. ROLLE “Trattamento Fisico-chimico delle Acque Residuali” HOEPL Milano 1992
- 31.- GOULD, J “Kinetics of Hexavalent Chromium Reduction by Metallic Iron”, 16(1982) 877-878.
- 32.- “Development Document for Effluent Limitations Guidelines and New Source Performance Standars the Fabricated and Reclaimed Rubber” USEPA dic.1974.
- 33.- CALMON C. “Trace Heavy Metal Removal by Ion Exchange” , Procedings Traces of Heavy Metals Removal Processes and Monitoring USEPA 1974.
- 34.- K. MARQUARDT. Revista “GALVANOTECNICA E NUOVE FINITURE” 67, 4, 307 (1976)
- 35.- R. RAUTENBANCH AND R. ALBRECHT “Membrane Processes” John Wiley & Sons Ltd. Frankfurt 1989.

- 36.- TOMLISON, D. & DON BROWN, P. M. "Recupero Elettrolitico di Metalli delle Acque de Lavaggio degli Impianti Galvanici" Galvanotecnica e Nuove Finiture. 1994.
- 37.- D. E. G. TIRAVANTI, "Processi Avanzati di Precipitazione" , Y Metalli nelle Acque : Origine, Distribuzione e Metodi di Rimozione INRA CNR 1986 Roma.
- 38.- "OFFICE OF WATER INDUATRIAL TECHNOLOGY DIVISION" USEPA Center of Research Information and Development 1990.
- 39.- OKAZAKI, M "Pollution abatement and Control Technologies for Small and Medium Scale Metal Finishing Industry". Industry and Environment. Jun. 1987.
- 40.- "HANDBOOK OF INDUSTRIAL WASTE TREATMENT", Volumen Edited by Lawrence K. Wang. New York 1992.
- 41.- "GALVANOTECNICA E NUOVE FINITURE" Tecniche di Lavaggio Servizi e Ricerche Elettrochimiche Milano 1988.
- 42.- ESTER T. C. TAYLOR T. H. , "Industrial Waste Treatment" , Connecticut. 1973.
- 43.- CHERRY, "Plating Waste Treatment", Ann. Arbor Sci, Michigan USA 1982.
- 44.- WING, R.E SASBERG, B.K. NAVICKIS", Insoluble Starch Xanthate : Preparation, Satabilitation, Scale Up and Use" 30, 163-170 1978.
- 45.- DENITT, JEFFERY; STIGALL, EDWARD; KINCH, RICHARD. "Metal Finishing", Washington USEPA 1983.
- 46.- USEPA. OFFICE OF WATER. "Reducing Water Pollution Control Costs in the Electroplating Industry, Environmental Pollution Control Alternatives" 1985

47. SABRIONI, E. EDEL, J. GOETZ, L. "Trace Metal Speciation in Environmental Biochemical Toxicology Research, Nutr. Res. (Suppl. I ) New York Pergamon Press, pp. 32-43 1985.
48. NORDBERG, G.F. "Effects and Dose - Response Relationships of Toxic Metals" (Amsterdam, Elsevier 1976).
49. EIFAC (1980) Water Quality Criteria for Freshwater Fish (De. Alabaster J.S. Lloyd R. Butterworths, London)
50. EPA (1977) Quality Criteria for Water, Office of Water and Hazardous Materials, (Washington, U.S. Environmental Protection Agency).
51. NAS (1973) Water Quality Criteria, national Academy of Science, EPA, Ecol, Res, Ser.,U.S. EPA Washington .
52. **COMPAÑÍA "TORCHIANI RENZO". Impianti Depurazione Acque, Industria Chimica 25126, Brescia - Italia. 1996.**