



9
205

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**"PROPUESTA DEL PROCESO DE INTERCAMBIO
IONICO COMO SISTEMA DE TRATAMIENTO DE
AGUA PARA LA ELIMINACION DE NIQUEL EN
DESECHOS RESIDUALES DE UNA INDUSTRIA
DE ACABADOS METALICOS."**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERA QUIMICA**

P R E S E N T A :

CLAUDIA SELENE ASTORGA GRAJEDA



MEXICO, D. F.

1998

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS

COMPLETA

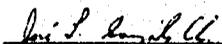
JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: PROF. PLIEGO LARA OSCAR.
VOCAL: PROF. DOSAL GOMEZ MA. ANTONIA.
SECRETARIO: PROF. GONZALEZ CHAVEZ JOSE LUZ.
1er. SUPLENTE: PROF. FERNANDEZ ALVA FELICIANO.
2do. SUPLENTE: PROF. TORRES BARRERA RODOLFO.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

LABORATORIO 103 DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA DE LA DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA FACULTAD DE QUIMICA. U.N.A.M.

ASESOR



DR. JOSE LUZ GONZALEZ CHAVEZ.

SUSTENTANTE



CLAUDIA SELENE ASTORGA GRAJEDA.

A DIOS, a quien tanto le debo y nunca dejaré de agradecerle.

*A la U.N.A.M. y Facultad de Química, de donde recibí lo más importante para
mi vida y con quien siempre estaré en deuda.*

A mi Mamá.

Por creer en mí y darme fuerza y valor para seguir.

Por todo el tiempo, amor y cuidados que me has dedicado.

Y Porque simplemente sin M, nada es Posible.

A mi Papá.

Porque a tu lado siempre se aprende algo.

Por tu ejemplo, apoyo y motivación constante.

A mis Abuelitos.

Porque su cariño es lo mejor que tengo.

Gracias por hacer posibles todos mis sueños.

A mi Hermana.

*Porque aún en las adversidades más grandes, siempre
estás a mi lado.*

A mis Amigos.

Por compartir años de amistad y locura.

Por todo su apoyo y cariño sincero.

*Mi más sincero agradecimiento para
el Sr. Dr. José Luz González Chávez
por su valiosa asesoría y dirección en la
elaboración de esta tesis.*

Por su calidad, humana y Profesional.

*Gracias a la Dra. Ma. Antonia Doral Gómez y a el
Ing. Oscar Piliago Lara por las acertadas
observaciones, correcciones y recomendaciones realizadas
a este trabajo.*

CONTENIDO

I) INTRODUCCION	1
▀ Descripción del proceso particular.	3
II) GENERALIDADES	
▀ 2.1.- Agua.	5
2.1.1 .- Contaminación.	5
2.1.2 .- Remoción de contaminantes.	8
Operaciones unitarias físicas, químicas y biológicas.	
▀ 2.1.3 .- Sistemas de tratamiento.	10
Tratamiento primario, secundario y terciario	
▀ 2.2 .- Níquel.	12
2.2.1 .- El elemento.	12
2.2.2 .- Toxicidad.	13
▀ 2.3 .- Industria de acabados metálicos.	15
2.3.1 .- Antecedente.	15
2.3.2 .- Fuentes de contaminación.	17
2.3.3 .- Control y análisis de la composición en un baño metálico	19
- Constituyentes inorgánicos.	20
- Constituyentes orgánicos.	22
2.3.4 .- Métodos de tratamiento para sus aguas residuales.	23
- Osmosis inversa.	23
- Electrodialisis.	24
- Extracción electrolítica	25
- Intercambio iónico.	25
- Neutralización de los afluentes.	27
▀ 2.4 .- Normatividad.	28

III) METODOS SELECCIONADOS DE ANALISIS Y ELIMINACION DEL NIQUEL

■ 3.1.- Polarografía.	30
3.1.1 .- Fundamentos.	30
- Procesos electródicos.	31
- Procesos controlados por la difusión.	33
- Ecuación de la onda polarográfica.	36
3.1.2 .- Polarografía de pulsos.	38
- Corriente faradaica.	38
- Corriente capacitativa.	38
- Polarografía normal de pulsos.	39
- Polarografía diferencial de pulsos.	40
■ 3.2 .- Intercambio iónico.	43
3.2.1 .- Fundamentos.	43
3.2.2 .- Preparación de los Intercambiadores iónicos.	44
3.2.3 .- Equilibrios.	48
3.2.4 .- Características.	52
3.2.5 .- Técnicas de operación.	54
- Proceso batch.	54
- Proceso en columna.	55
Etapa de Adsorción, Lavado y Regeneración.	56
- Principales Aplicaciones.	59

IV) PARTE EXPERIMENTAL

➤ 3.1 .- Polarografía.	62
3.1.1 .- Análisis del níquel.	63
3.1.2 .- Efecto de pH.	68
➤ 3.2 .- Intercambio iónico.	72
3.2.1 .- Selección de la resina.	
- Capacidad de intercambio.	
- Constante de reparto en proceso batch.	
3.2.2 .- Proceso en columna.	76
➤ 3.3 .- Neutralización.	78
3.3.1 .- Solubilidad.	78
3.3.2 .- Equilibrio de intercambio protónico.	80
➤ 3.4 .- Diseño de equipo.	85
➤ 3.5 .- Sistema de tratamiento con intercambio iónico para el níquel	90
➤ Evaluación económica	91

V) CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES 96

VI) BIBLIOGRAFIA 98

I.- INTRODUCCION

El agua, recurso indispensable para la vida y uno de los compuestos más importantes para el desarrollo de las sociedades industrializadas, ha sido durante mucho tiempo objeto de un grave problema de contaminación. Problema que, se complica con el crecimiento de la población y el desarrollo industrial ya que la calidad del agua se deteriora cada vez más debido a las diversas actividades humanas. Los efectos de la contaminación del agua no sólo provocan la ruptura del equilibrio ecológico, peligro para la salud pública y destrucción de los recursos hidráulicos, sino que también repercute en la economía de una sociedad; por tanto, es imperativo realizar un esfuerzo para minimizar este gran problema de contaminación del agua.

Al considerar todas las aplicaciones del agua, es evidente la cantidad y complejidad de todo tipo de materia con la que es contaminada y, a pesar de que el problema se ha tratado de solucionar desde hace ya muchos años, los esfuerzos han sido insuficientes. Aún prevalecen plantas industriales que carecen de sistemas de tratamiento de sus aguas residuales, por lo que descargan sus desechos sin purificación alguna, por otra parte, la mayoría de los sistemas de tratamiento que existen son ineficientes. Debido a ello, actualmente casi todos los ríos, lagos y estuarios están contaminados.

Una de las industrias que se caracteriza por la producción de desechos tóxicos, es la industria de acabados metálicos, la cual genera entre otras sustancias dañinas, lones metálicos. Constituyentes que, por tener comportamientos sujetos a las condiciones en las que se encuentran, causan problemas en la operación de plantas depuradoras de aguas negras y, en otros casos el envenenamiento de la vida acuática.

La mayor parte del agua empleada en este ramo industrial está delegada al sistema de enjuagues, los cuales son esenciales para una buena calidad de recubrimiento, ya que por medio de tal proceso se disminuye la concentración de sustancias químicas sobrantes en la superficie de trabajo y se evita la contaminación de los siguientes baños por arrastre de materia. Debido a la importancia que representa la contaminación y desperdicio de cuantiosas cantidades de agua, el presente trabajo está enfocado hacia la aplicación de un sistema de tratamiento para los desechos de aguas de enjuague en las que el constituyente contaminante es el níquel, sustancia tóxica y agente cancerígeno a ciertas condiciones y concentración que interfieren con el uso del agua. Por lo cual, es necesario contar con un sistema de tratamiento para su eliminación capaz de producir un efluente adecuado para la reutilización del agua y, que en caso de descargarla a otro cuerpo receptor, cumpla con los límites de concentración y condiciones permisibles establecidas por la Norma Oficial Mexicana para las descargas de aguas residuales provenientes de la industria de acabados metálicos, NOM-CCA-017-ECOL/1993.

El proceso de intercambio iónico, es una técnica de separación en la cual, un material sólido insoluble (generalmente una resina), intercambia sus iones por los iones de carga similar de una solución con la que el sólido se encuentra en contacto.

El intercambio iónico es frecuentemente utilizado en el tratamiento de aguas residuales e industriales. Ha demostrado ser una técnica adecuada para la industria de acabados metálicos, que requiere equipo fácilmente operable. Por otra parte, la resina de intercambio puede restaurarse después de agotar su actividad permitiendo reutilizarla en ciclos innumerables, también es posible la recuperación del ion metálico de desperdicio y, puede reciclarse la mayor parte del agua tratada. Por tanto, se ha considerado el proceso de intercambio iónico como una alternativa viable y atractiva para el tratamiento de los afluentes de las tinajas de enjuague de níquel.

DESCRIPCION GENERAL DEL PROCESO PARTICULAR.

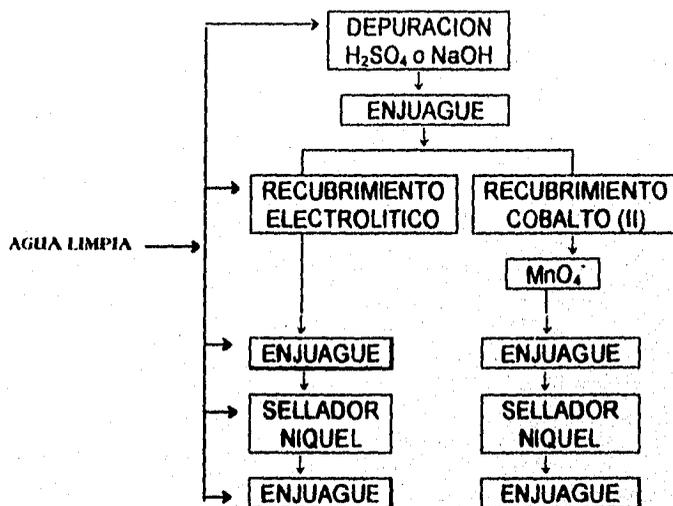
Un recubrimiento de alta calidad sólo es posible cuando se trabaja con piezas o cátodos limpios, con soluciones de pureza controlada y se cuenta con sistemas de enjuagues eficientes.

El recubrimiento metálico se aplica particularmente a piezas de aluminio, que son sometidas primeramente a un proceso de depuración, en el cual se limpia la superficie mediante la inmersión de éstas en una solución ácida de H_2SO_4 2N o alcalina de NaOH 2N contenidas en una tina (de $5m^3$ de solución); posteriormente es posible efectuar ya sea un recubrimiento electrolítico de estaño a partir de una solución acuosa de $SnSO_4$ cuya composición es de 12-13 g/l o bien si se desea obtener color en el recubrimiento, se aplicará un baño de solución de Cobalto(II) con la subsecuente e inmediata inmersión de la pieza en una solución de MnO_4^- proporcionando la intensidad deseada de un color rojizo en el trabajo final. Puesto que en ambos procesos de recubrimiento, la dificultad de obtener un depósito denso, sin poros y libre de discontinuidades está siempre presente, es preciso realizar un segundo baño metálico que evite esa apariencia, el metal apropiado para tal fin es el níquel cuya solución se prepara a partir de la sal $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ a una concentración aproximada de 5g/l de níquel y sin empleo de corriente eléctrica para el recubrimiento, empleado como operación de sellado al proporcionar la apariencia uniforme y agradable, obteniendo a la vez mayor protección contra la corrosión y álcalis.

El desarrollo del proceso global de recubrimiento exige sistemas de lavado o enjuague para eliminar los residuos arrastrados en las piezas desde las soluciones previas a cada operación evitando la contaminación de éstas logrando así un trabajo de alta calidad y mayores rendimientos. La mayor parte del agua empleada es consumida por los sistemas de enjuague siendo una operación costosa y por lo que un sistema de tratamiento y reutilización del agua resulta ser una opción necesaria y benéfica tanto para el consumidor industrial como para el medio ambiente.

El siguiente diagrama muestra el proceso global del recubrimiento metálico localizando las etapas de enjuague requeridos considerando que son de particular interés y estudio aquellas aguas contaminadas con níquel.

ESQUEMA



II - GENERALIDADES

AGUA

El agua constituye uno de los recursos naturales más importantes. Además de ser vital para la vida, es necesaria para la agricultura, la industria y el transporte; el agua ha servido como fuente de energía y como medio de transporte de energía que ha permitido el desarrollo de las sociedades industrializadas. Las civilizaciones modernas han desarrollado técnicas para transportar el agua a grandes distancias y lograr administrarla de tal manera que se pueda usar y reutilizar en forma adecuada. Sin embargo, la industrialización y el crecimiento de la población generan nuevos aspectos en los problemas de la contaminación del agua.

Las aguas naturales son soluciones diluidas que contienen muchos compuestos químicos, diversos tipos de materia suspendida y partículas coloidales. En la tabla siguiente se presenta la composición general del agua dulce común.

COMPONENTES DE LAS AGUAS NATURALES

FUENTE	EN SUSPENSION	DISPERSION COLOIDAL	SOLUCION
Litósfera y minerales rocas	Arena Arcilla Suelos	Arcillas Suelo	CO ₂ de carbonatos Na ⁺ Cl ⁻ K ⁺ SO ₄ ²⁻ Ca ²⁺ HCO ₃ ⁻ Mg ²⁺ NO ₃ ⁻ Fe ²⁺ PO ₄ ³⁻ F ⁻
Atmósfera	Polvos	Polvos	O ₂ H ₂ O N ₂ HCO ₃ ⁻ CO ₂
Biósfera	Algas, plantas animales acuáticos	Macromoléculas y Macropartículas orgánicas	Moléculas orgánicas CO ₂ O ₂ N ₂ H ₂ S CH ₄ NH ₄ NO ₃ ⁻ SO ₄ ²⁻
	Bacterias	Virus	

La presencia de casi todas estas impurezas conciernen a procesos naturales debido al estrecho contacto del agua con los compuestos químicos de la litósfera, la atmósfera y la biósfera. Sin embargo, tal composición es afectada negativamente por la adición de otras impurezas debido a la actividad humana.

El agua tiene una amplia variedad de aplicaciones; (para fines recreativos, mantenimiento de la vida acuática y silvestre, riego agrícola, actividades industriales y abastecimiento público), por lo que es evidente que existan en realidad diferentes grados de contaminación del agua y, que se requieran distintos grados de pureza para cada uso.

Contaminación puede definirse como: "La presencia de uno o más contaminantes o cualquier combinación de ellos que cause un desequilibrio ecológico". Y, un *contaminante* es "toda materia o energía en cualquiera de sus estados físicos y formas que al incorporarse o actuar en la atmósfera, agua, suelo, flora, fauna, etc. modifique su composición natural".

La naturaleza de los contaminantes del agua toma distintas formas; los *contaminantes en forma líquida*, provienen de la descarga de desechos domésticos, agrícolas e industriales en las vías acuáticas, al igual que de las fugas de las fosas sépticas, terrenos de alimentación para animales, tierras de relleno sanitario y drenajes ácidos de minas. Estos líquidos contienen minerales disueltos, desechos humanos y animales, compuestos químicos hechos por el hombre y materia suspendida y coloidal. Entre los *contaminantes sólidos* se incluyen materiales como arena, arcilla, tierra, cenizas, espumas de varias especies, residuos oleaginosos, desechos sólidos, materia vegetal agrícola, grasa, breas, basura, papel, hule, madera, metales, plásticos; algunos de los cuales tienen un origen natural, sin embargo la mayoría, son sustancias sintéticas artificiales.

Las aguas residuales son caracterizadas en términos de su composición física, química y biológica. Los *contaminantes físicos* afectan el aspecto del agua, y cuando se sedimentan en el lecho o flotan en la superficie, interfieren drásticamente con la vida animal. Los sólidos flotantes, material suspendido, material asentable, espuma, líquidos insolubles, color, olor y temperatura son algunos ejemplos.

Los *contaminantes químicos* incluyen compuestos orgánicos e inorgánicos disueltos o dispersos; los contaminantes inorgánicos provenientes del contacto con formaciones geológicas y de descargas industriales, contienen diversas sustancias disueltas tales como las sales metálicas solubles (cloruros, sulfatos, nitratos, fosfatos y carbonatos), gases tóxicos disueltos (dióxido de azufre, amoníaco, sulfuro de hidrógeno y cloro) y desechos de ácidos y bases. Los contaminantes orgánicos son compuestos que contienen carbono y provienen de desechos domésticos, agrícolas e industriales entre los cuales se encuentran, los desechos de seres humanos y animales, procesamiento de alimentos y desechos de mataderos, compuestos químicos industriales y disolventes, aceites, breas, tinturas y compuestos químicos orgánicos sintéticos como los insecticidas. El alto contenido de materia orgánica provoca la acción de microorganismos y tiende a disminuir la concentración del oxígeno disuelto del agua, lo cual llega a producir zonas anaerobias causando la muerte de la flora y la fauna en el sistema acuático.

Los *contaminantes biológicos* incluyen bacterias y virus que provocan enfermedades como la tifoidea, la disentería, la hepatitis y el cólera. Ciertas bacterias son inofensivas y otras participan en la descomposición de compuestos orgánicos del agua.

La mayor parte del agua se emplea en riegos agrícolas (40%), en procesos industriales (más del 50%) y en abastecimientos públicos municipales de agua (10%), por lo que el volumen vertido y el grado de contaminación de las mismas son factores básicos que, unidos a las características del sistema de afluentes y ríos, determinan su calidad bioquímica y por lo tanto el uso al que pueden destinarse. Conforme aumentan las necesidades de agua, se reduce la calidad de ésta, es por ello que en algunas industrias se han diseñado procesos mediante los cuales el agua puede reciclarse numerosas veces dentro de una misma planta antes de liberarla al medio ambiente.

Con frecuencia el sabor, el olor y el aspecto del agua indican la presencia de sustancias contaminantes. En otros casos, la existencia de contaminantes peligrosos se revela sólo por medio de pruebas químicas precisas que requieren de los métodos cuantitativos de análisis gravimétrico, volumétrico o fisicoquímico. La turbidimetría, colorimetría, potenciometría, polarografía, espectrometría de absorción, fluorimetría, espectroscopia y radiación nuclear son métodos representativos para este último tipo de análisis:

Es posible seleccionar adecuadamente un sistema de tratamiento de aguas después de determinar el grado de pureza del agua residual, establecido los objetivos del proyecto específico, revisado las regulaciones estatales y federales y comparado las características del influente a tratar con las características del afluente requerido.

Los contaminantes en aguas residuales son removidos por medios físicos, químicos y biológicos. Los métodos individuales usualmente son clasificados como operaciones unitarias físicas, químicas y biológicas.

Operaciones unitarias físicas.

Métodos de tratamiento en los cuales predominan las fuerzas físicas. Las operaciones unitarias más comunes son: filtración, cribas, desarenadores, trituradores, floculación, sedimentación, flotación, transferencia de gases y volatilización. Sus principales aplicaciones son: la remoción de sólidos suspendidos finos y gruesos, sólidos sedimentables y la adición o eliminación de gases.

Operaciones unitarias químicas.

Métodos de tratamiento en los cuales la remoción o conversión de contaminantes se lleva a cabo por adición de químicos o reacciones químicas. Los procesos químicos comúnmente utilizados son: la precipitación, coagulación, adsorción y desinfección para el tratamiento de las aguas de desecho.

Una de las desventajas inherentes asociadas con muchos procesos químicos (excepto adsorción con carbón activado), comparado con los procesos unitarios físicos, es que son procesos aditivos teniendo como resultado, un incremento de los constituyentes disueltos en el agua residual además, este proceso es una operación costosa.

Operaciones unitarias biológicas.

Métodos de tratamiento en los que la remoción de contaminantes es llevada a cabo por la actividad biológica. El tratamiento biológico es utilizado primeramente para remover las sustancias orgánicas biodegradables (coloidal o disuelta) en las aguas residuales. Básicamente, estas sustancias son convertidas en gases que pueden escapar a la atmósfera. El tratamiento biológico es utilizado también para remover nutrientes (nitrógeno y fósforo) en aguas de desecho.

Las operaciones unitarias anteriores son agrupadas y aplicadas en diferentes combinaciones y secuencias para proporcionar distintos niveles de tratamiento dependiendo de la concentración, composición, condiciones y especificaciones del afluente requerido. Históricamente, el término "preliminar" y "primario", son referidos a las operaciones unitarias físicas para remover sólidos suspendidos identificables y materia flotante; el término "secundario" se refiere a los procesos químico y biológico y remueve materia orgánica que es soluble o en forma coloidal y el sistema "avanzado" o "terciario" se refiere a la combinación de los tres procesos dependiendo de la impureza a remover, es empleado para remover compuestos orgánicos solubles no biodegradables incluyendo surfactantes, nutrientes inorgánicos y sales, trazas de contaminantes de varios tipos y sales inorgánicas disueltas.

TRATAMIENTO PRIMARIO

Comprende dos pasos; uno de pretratamiento y otro de sedimentación. En la etapa de *pretratamiento*, se eliminan los sólidos flotantes y los sólidos suspendidos que pudieran interferir con la operación normal de los subsecuentes procesos de tratamiento. Esta operación puede también incluir medidas de flujo y a veces preclorinación para prevenir olores que pudieran emanar durante el proceso. Se utilizan cribas y desarenadores de distintas formas y tamaños dependiendo de la naturaleza de los sólidos a remover. En el paso de *sedimentación*, se utilizan tanques a flujo horizontal, radial o vertical en donde por fuerza de gravedad los sólidos sedimentables son asentados y eliminados por el fondo del tanque en forma de lodos.

El efluente de este primer tratamiento ordinariamente contendrá materia orgánica y altos niveles de DBO.

TRATAMIENTO SECUNDARIO

En este sistema de tratamiento se reduce la materia orgánica residual, coloidal o disuelta, que demandan alta cantidad de oxígeno. Este tratamiento biológico consiste en la adición de una cantidad adecuada de bacterias que se alimentan de la materia orgánica del agua residual; el oxígeno abastecido a la bacteria es consumido bajo condiciones controladas para remover DBO en la planta de tratamiento. Los sistemas más comúnmente usados, son el sistema de lodos activados y el sistema de lechos bacterianos. En el primer sistema, el agua residual entra en contacto con diversos grupos de microorganismos en forma de una suspensión floculante en un tanque aereado mientras que en el sistema de lechos bacterianos, el agua de desecho tiene contacto con una mezcla de población microbial en forma de una película de fango en la superficie de un soporte sólido. En ambos sistemas la materia orgánica es metabolizada a formas inorgánicas más estables.

El afluente derivado de este tratamiento contendrá nutrientes y sólidos disueltos en cantidades tales que pueden inhibir ciertas formas de la vida acuática por lo que frecuentemente, se requiere de una etapa más de tratamiento.

TRATAMIENTO TERCIARIO O AVANZADO.

Se define como el tratamiento adicional necesario para remover las sustancias suspendidas y disueltas que permanecen después del segundo tratamiento; estas sustancias pueden ser sólidos suspendidos, BOD, nutrientes, sólidos disueltos, iones inorgánicos y en general sustancias tóxicas que de acuerdo a sus efectos ambientales se requiere de un nivel de control más estricto. Los procesos empleados en esta etapa de tratamiento son caros, siendo los más usuales la coagulación química, floculación, adsorción con carbón activado, intercambio iónico y ósmosis inversa.

NIQUEL

El Elemento.

El níquel, posee un peso atómico de 58.71, un número atómico de 28, un punto de fusión de 1555 °C y un punto de ebullición de 2837 °C. Los isótopos estables y sus abundancias respectivas son: ^{58}Ni (67.76%), ^{60}Ni (26.16%), ^{61}Ni (1.25%), ^{62}Ni (3.66%) y ^{64}Ni (1.16%).

La química de coordinación del níquel abarca una amplia variedad de geometrías, números de coordinación y estados de oxidación clasificados desde 1- hasta 4+. Aunque el Ni (3+) y Ni (4+) pueden existir, el Ni (2+) es el estado de oxidación predominante en la química ordinaria del elemento. En general, las sales de níquel de ácidos fuertes son completamente solubles y en soluciones acuosas existe como un ion hexaacuoníquel (II) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

El níquel es un metal de color blanco amarillento, susceptible de adquirir brillo por pulimento. Maleable, dúctil, tenaz y magnético, de alta conductividad térmica y eléctrica. La abundancia del níquel en la corteza de la tierra es de 0.018%, la cual es 2 veces mayor que la del cobalto y 5000 veces menor que la del hierro. En la naturaleza, el níquel se encuentra fundamentalmente en combinación con el azufre, arsénico y antimonio. La principal fuente del níquel es la pirrotita, $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$, conteniendo aproximadamente de 3 a 5.5 % de níquel y de 0.2 - 8 % de cobalto. Otros minerales que contienen níquel son: pentlandita (Ni,Fe)S, milarita (NiS), nicolita (NiAs) y ganerita (Mg-Ni).

Muchas formas de níquel metálico son resistentes a la oxidación y las sales de níquel, principalmente el sulfato, se emplean para la preparación de baños de níquelados, en mezcla con cloruro y sulfato sódicos, ácido bórico, cítrico y sulfato magnésico. Su dureza, maleabilidad, ductibilidad y resistencia a la corrosión lo hace deseable en la industria de galvanoplastia y en la manufactura de aceros inoxidables y monedas. El óxido se utiliza en la fabricación de esmaltes y vidrios coloreados; el carbonato, en la cerámica; el fosfato, como pigmento para pinturas al óleo; el dimetilgioximato, para colorear ciertos cosméticos, etc. El níquel es uno de los metales que reaccionan muy lentamente con el flúor y por eso los recipientes de níquel son

utilizados para almacenar gas. Otra propiedad interesante del níquel finamente dividido es la de absorber gran cantidad de hidrógeno por lo que se emplea como catalizador en procesos de hidrogenación; por ejemplo, hidrogenación de grasas.

Toxicidad.

Recientemente, el efecto cancerígeno del níquel y sus compuestos se ha incrementado; su potencial cancerogénico parece estar relacionado con su solubilidad en agua. Este componente cancerogénico incluye al níquel como polvo, sulfuro, carbonato, óxido carbonil y níquel bisdimetilgloxima.

Las sales solubles tales como NiCl_2 , NiSO_4 y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ no muestran efectos cancerogénicos.

La identificación del níquel como cancerígeno humano está basada en su gran variedad de formas físicas y químicas. El riesgo de exposición a compuestos de níquel soluble amenaza por diversas rutas ambientales mientras que esta probabilidad de exposición es más limitada para la forma insoluble del níquel. Además, muestra un efecto menos inmediato que el níquel soluble.

Estudios experimentales demuestran que el níquel carbonil, óxidos de níquel, carbonato de níquel e hidróxido de níquel, producen tumores. La exposición de formas solubles o insolubles del níquel depositados en el pulmón o ingeridos, puede producir cáncer en otros sitios aparte del pulmón y cavidad nasal incrementando con ello la posibilidad de la producción posterior de tumores.

Tipos de níquel venenoso: $\text{Ni}(\text{CO})_4$, Ni_3S_2 , NiO , NiO_3

RUTAS DE TRANSMISION	EFFECTOS
Inhalación	Neumonitis, formación de membrana hialina, edema pulmonar y hemorragia, degeneración hepática, congestión renal, cáncer en la vía respiratoria, asma y eosinofilia pulmonar.
Piel	Dermatitis, alergia, eczema.
Oral	Depende del medio de ingestión, ya sea por alimento, bebida o medicamento.

Al ingerir 5 mg de níquel como una solución acuosa de NiSO_4 , se desarrolla rápidamente hiperniquemia después de 4 hrs de la ingestión; cuando se consume la misma cantidad de NiSO_4 en la comida, esto no ocurre; el alimento tiene un marcado efecto en la absorción del níquel desde el aparato gastrointestinal. (Solomons 1982).

Los efectos de beber accidentalmente agua pesada contaminada con NiSO_4 o NiCl_2 evalúa síntomas agudos en un rango de 0.5 - 2.5g. (Suderman 1988).

INDUSTRIA DE ACABADOS METALICOS

La industria de acabados metálicos es una industria de gran importancia ya que forma parte de otras grandes industrias (automovilística, electrónica, de herramientas, instrumentos, utensilios, etc.) así como de otras ramas industriales como la rotografía, offset, joyería, etc.

A mediados del siglo XIX, los métodos de aplicación de depositación metálica fueron empleados para propósitos puramente decorativos, después el énfasis se desplazó hacia una necesidad protectora, más tarde se descubrió una importante función adicional; la adquisición de ciertas propiedades que algunos materiales no poseen intrínsecamente, ofreciendo así una superficie favorable para un amplio rango de utilidades y servicios. Sin embargo la función a destacar por su importancia, consiste en la capacidad de protección contra la corrosión y desgaste abrasivo de maquinaria y estructura en una industria. Estos son las mayores fuentes de pérdidas económicas; no sólo se reduce la vida de los equipos e incrementan los periodos de tiempo muerto, sino que también implica costos adicionales de mantenimiento y gastos en la sustitución de partes.

La racionalización y los efectos de competencia han incrementado la demanda de maquinaria más grande y eficiente que, junto con la operación a mayores velocidades de producción y un ambiente atmosférico sumamente corrosivo, agravan los problemas de corrosión. Problemas que pueden reducirse o eliminarse simplemente por un tratamiento de recubrimiento superficial. Aquí es donde un recubrimiento superficial ofrece soluciones prácticas, con depositaciones de diversas características y propiedades para cada tipo de servicios.

Existen distintos métodos de deposición metálica; el más utilizado es el método electrolítico, el cual consiste en hacer pasar una corriente directa a través de una solución acuosa que contiene la sal metálica y en la que, el objeto que se desea recubrir actúa como cátodo. La calidad de este depósito depende principalmente de la densidad de corriente, la temperatura del baño, el pH y las condiciones de la superficie a recubrir. Por otra parte, debido a que existen materiales que no son conductores de la electricidad, como la cerámica, vidrio, plásticos, madera, etc.; se han ideado otros métodos de recubrimiento que no emplean fuente alguna de corriente eléctrica. La deposición se efectúa en presencia de agentes químicos reductores en solución.

CONTAMINACION

En una planta de galvanoplastia, todos los procesos, desde las operaciones preparatorias - limpieza y remoción de óxidos -, hasta las actividades mecánicas finales - pulimento y raspadura o cepillado y pintura -, utilizan agua, por lo que es evidente la magnitud de contaminantes provenientes de esas descargas. es necesario entonces, contar con sistemas de tratamiento capaces de producir efluentes de menor impacto ambiental. La severidad del problema contaminante dependerá principalmente: de la fuente de desecho, del tipo de proceso empleado, del tamaño de la instalación y de la concentración relativa del afluente.

En términos generales, la contaminación del agua en la industria de galvanoplastia proviene de los procesos de:

- 1.- Limpieza, remoción de grasas, aceites, etc.
 - 2.- Remoción de óxidos, costras, manchas, etc.
 - 3.- Proceso químico o electroquímico que establece el recubrimiento metálico.
-

FUENTES DE DESECHO

1. - Desechos de las soluciones del proceso.

Las soluciones de los procesos de limpieza y desincrustación son establecidas para remover manchas, costras o películas del metal en la superficie de la pieza de tal forma que no sean depositados reiteradamente en el trabajo que empieza a procesarse.

Los limpiadores empleados en el acabado metálico, usualmente son compuestos con varios fosfatos alcalinos y altas concentraciones de agentes humectantes. Los solventes ácidos para remoción de metal, pueden contener concentraciones ácidas más altas de lo normal debido a la demanda de extrema limpieza para los procesos posteriores. Naturalmente que con la actividad rutinaria se va reduciendo lentamente la capacidad limpiadora de la solución hasta agotarse. Ciertas soluciones pueden mantener sus condiciones en un rango operable mediante filtraciones continuas o periódicas, purificaciones o por adiciones químicas, pero muchas soluciones empleadas en procesos de acabado no pueden ser totalmente purificadas o bien su purificación es antieconómica, en tales circunstancias tienen que desecharse y preparar una nueva solución. Bajo esta categoría puede mencionarse como ejemplo las soluciones de cromado (contaminadas por hierro, cobre, níquel, etc.), soluciones anodizadas para aluminio y algunas soluciones de baños tipo cianuro. Normalmente, el volumen de desechos producidos no es muy grande, sin embargo, la concentración química contaminante es relativamente alta, por ello, sus efectos tóxicos y corrosivos exigen de un cuidadoso análisis.

2.- Descargas accidentales de las soluciones del proceso.

La contaminación más severa y peligrosa de las operaciones de recubrimientos metálicos, son las descargas accidentales de las soluciones del proceso. Este incidente afecta tanto a las soluciones consideradas de vida finita como al contenido de aquellas líneas de proceso que, bajo condiciones normales, podrían mantenerse por procedimientos de purificación.

Algunos códigos estatales requieren que la planta cuente con contenedores capaces de recibir el volumen total de las soluciones más tóxicas en caso de accidente. La falacia de estas regulaciones se debe a que existen diversos medios causales de accidentes que provocarían severas condiciones de contaminación; por lo que es necesario fortalecer la seguridad de un proceso particular en la planta.

3.- Agua de lavado contaminada

Las especies químicas transportadas desde un proceso a otro se acumulan en las soluciones subsecuentes en forma de impurezas, ocasionando de esta manera su contaminación; por tal motivo, un proceso de recubrimiento metálico en particular, requiere de cuantiosas cantidades de agua para lavar o enjuagar las sobras de películas químicas acarreadas de los procesos previos. Una película química transportada desde un proceso y que permanece en la superficie de la pieza de trabajo, puede reaccionar con la siguiente solución y precipitar en la superficie del metal deteriorando la calidad del proceso de depositación metálica.

La contaminación del agua se debe principalmente a estas descargas, aun a pesar de que su capacidad contaminante sea menor que las descargas de las soluciones peculiares del proceso de depositación y la de pérdidas accidentales.

Los afluentes de las aguas de enjuague de estas industrias contienen varios sólidos disueltos. Esto representa un problema para el proceso de su tratamiento y se tendría un problema mayor en aquellos lugares donde todas las aguas de enjuague son mezcladas, entonces para poder realizar un tratamiento apropiado, es necesario segregar las corrientes del proceso de la planta en varios grupos químicos.

CONTROL Y TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

El tratamiento de desechos producidos por la industria es en nuestros días, una necesidad que ha requerido de cambios substanciales en cuanto a regulaciones federales, estatales y locales de muchas partes del mundo. Sin embargo, mientras que esas nuevas leyes han forzado a perfeccionar la selección y aplicación de la tecnología, pocos avances se han realizado en la química de tratamiento de desecho industrial.

Con el crecimiento acelerado de la población y la expansión industrial tenemos que sujetarnos a unas condiciones más estrictas para el tratamiento de los vertidos. Actualmente, se requiere de un tratamiento que deje a las aguas residuales reutilizables para la industria y en algunos casos para los abastecimientos municipales. El grado de eliminación de la contaminación e impurezas incorporables, dependerá del tipo de afluente con el que se cuenta, muchas de las soluciones de proceso que deben desecharse, no sólo contienen ácidos o álcalis sino que también metales pesados y otros químicos tóxicos; por ello, un sistema tratamiento debe asegurar una descarga libre de contaminantes hasta los niveles permitidos.

Un programa efectivo de control de contaminantes en el agua se inicia examinando todos los factores empezando con el abastecimiento del agua misma. El agua cruda contiene una importante fuente de impurezas; el hierro, calcio, magnesio, manganeso y cloro son los principales responsables de problemas como: reducción de la vida del baño, disminución de la eficiencia del proceso, deterioro de la naturaleza del depósito y dificultad para un sistema de purificación del agua posterior. Por estas razones, es conveniente contar con un sistema rutinario de monitoreo de fluctuaciones para vigilar los niveles de contaminación y mantener las correctas concentraciones.

El principal objetivo en un sistema de tratamiento de desechos residuales es, prolongar tanto como sea posible la vida del baño (ya sea por medio de procesos de control continuo y automático o mediante métodos de regeneración fisicoquímicos). Esto se logra controlando la composición adecuada en las soluciones de proceso mediante análisis químicos.

CONTROL Y ANALISIS

El análisis químico es aplicado para controlar los componentes del baño dentro de límites especificados que mantienen unas condiciones satisfactorias de operación. La frecuencia requerida de las pruebas dependerá de la velocidad con la que varía la composición del baño.

Durante la operación industrial de la solución de revestimiento metálico, es difícil prevenir la introducción accidental de materia indeseable, por lo que debe considerarse el efecto de esos materiales ya sean orgánicos o inorgánicos y, a pesar de que frecuentemente ambos se encuentren presentes en los baños comerciales y sus efectos sean similares, sus medios de introducción, identificación y técnicas de remoción son muy diferentes por lo que estos dos tipos de impurezas son estudiadas por separado.

CONSTITUYENTES INORGANICOS.

A pesar de que en la mayoría de los casos, los baños metálicos tienen alta concentración de compuestos inorgánicos, ocurren pérdidas inevitables; estas variaciones de composición frecuentemente son compensadas por continuas adiciones de sales. Para conocer éstos cambios de concentración, es necesario contar con un sistema de control analítico.

Los iones metálicos pesados son la fuente más potente de contaminación inorgánica. Los metales comúnmente encontrados en esta clasificación, son introducidos por medio de la pieza de trabajo que provienen de las tinas previas. Por ejemplo, en los baños de niquelado, los metales frecuentemente encontrados son el cobre y el cromo (que aunque este último se usa en un tratamiento subsecuente, puede introducirse por salpicadura).

De los metales encontrados, el cobre, el cromo hexavalente y el zinc son los contaminantes más dañinos para baños brillantes o semibrillantes. El plomo es también muy nocivo, aunque su solubilidad en baños de altos sulfatos es limitada. El manganeso está presente en la solución solamente cuando se emplea un tratamiento subsecuente de purificación con permanganato de potasio o cuando se emplea para desarrollo de color. El aluminio es otro metal considerado como contaminante común y sólo está presente en el baño si se trabaja con piezas de este metal. El cadmio, calcio, cobalto, fierro (II) y el estaño son metales que pueden también encontrarse en estos baños. Entre los contaminantes no metálicos más comunes se encuentra al potasio, sodio, amonio y amoniaco.

Los constituyentes inorgánicos, pueden estimarse rápidamente por un simple método de *titulación* y, aunque los resultados obtenidos no son siempre exactos o reproducibles (para un bajo porcentaje), es el método más adecuado para propósitos de control.

Si se prefiere alguna técnica instrumental; la *absorción atómica*, *espectrofotometría* y *cromatografía de iones para aniones* son técnicas convenientes. Muchos investigadores se han basado en *técnicas colorimétricas* (convenientes para pequeñas cantidades), mientras que otros prefieren la *polarografía*. La *polarografía diferencial de pulsos* es mucho más selectiva y sensible para determinar concentraciones de muchos metales presentes en las soluciones. Los *electrodos ion-selectivos* pueden usarse para determinar ciertos elementos tales como cloruros. Por otra parte, la invención de la *Espectrometría de absorción atómica (AAS)* es tan específico que casi cualquier elemento metálico puede determinarse. Los límites de detección de los metales varían de acuerdo al instrumento empleado; los modelos más sofisticados y costosos (como los de doble haz y hornos en lugar de quemadores) son los más sensibles y exactos.

CONSTITUYENTES ORGANICOS.

La contaminación orgánica puede tomar varias formas, pero su forma más probable es de grasas, pulidores, lubricantes u otros aceites llevados a la solución. Probablemente la mayor fuente de los químicos orgánicos indeseables esté intrínseca a la solución misma, sobre todo si es baño tipo brillante. La apariencia de la electrodeposición y sus propiedades mecánicas dependen del contenido orgánico del baño.

Actualmente, en la mayoría de los baños, la materia química orgánica puede determinarse sin dificultad. La **espectrofotometría** en un rango ultra-violeta, es una de las técnicas más simples. Este análisis puede realizarse ya sea de una muestra directa de la tina o bien haciendo una dilución si la absorción es muy fuerte. Para algunos otros componentes, la **cromatografía de gases** es un instrumento poderoso. El **espectrómetro de infra-rojo**, se utiliza para pequeñas cantidades en solución acuosas. Por otra parte, la **polarografía diferencial de pulsos** se ha aplicado certeramente para la identificación de compuestos orgánicos reducidos a bajos potenciales.

Un método que también se ha utilizado en la determinación de contaminantes orgánicos es la **titulación con permanganato de potasio**. No obstante, esta técnica no es recomendable para el análisis cuantitativo ya que la materia orgánica es completamente destruida al agregar suficiente permanganato de potasio para formar el color púrpura.

La estimación de productos de compuestos orgánicos es más difícil si la materia orgánica es de naturaleza compleja como lo son las mezclas de grasas o de origen complejante desconocido.

MÉTODOS DE TRATAMIENTO.

La selección correcta de un proceso de tecnología para tratamiento de los desechos, demanda una seria evaluación que, comprende una justificación de la inversión a realizar y que se basa en tres factores principales: 1.- El potencial del valor del metal o soluciones reutilizables. (Una tecnología válida podría recuperar un 90% del valor perdido), 2.- Referido a la recuperación del agua misma y 3.- La remoción de lodos producidos.

OSMOSIS INVERSA.

La ósmosis es un fenómeno natural que implica el paso del agua a través de una membrana semipermeable desde la solución diluida hacia la solución más concentrada. La presión generada por esta actividad puede medirse; las soluciones más concentradas producirán una presión más alta. Si una bomba aplica una presión que sobrepase la presión osmótica natural y el agua es entonces forzada a atravesar una membrana de la zona concentrada a la zona pura, la ósmosis inversa ocurre.

La ósmosis inversa funciona más eficientemente en soluciones muy diluidas. Para producir un flujo razonable de saturación se requiere la mayor fuerza iónica de la solución y una gran potencia y presión de la bomba. Esta técnica es impráctica para extraer agua de enjuagues y afluentes tratados donde los sólidos totales disueltos rebasan las 3000 ppm. Las desventajas principales son: a) Las membranas son notablemente delicadas, no resisten temperaturas mayores a los 38°C ni soluciones fuertemente ácidas o alcalinas, b) tratándose de diferentes sales en la solución la membrana puede dejar pasar con el agua alguno de los iones, c) se requiere filtrar la solución antes de pasarla al proceso porque las membranas se obstruyen fácilmente y d) a altas presiones la membrana pierde permeabilidad.

Generalidades.

Algunas membranas son ahora garantizadas por 2 años, pero pueden dañarse aun con el calor, las altas presiones de una bomba puede generar suficientes niveles de calor en los sistemas de curvatura cerrada como para causar la compresión de la membrana. Las membranas de acetato no son durables en soluciones de ácido crómico y aplicaciones de cianuro. Fuertes agentes oxidantes y altas y bajas condiciones de pH causan el deterioro de la membrana. El progreso en la tecnología de esta operación depende de los desarrollos de nuevos materiales de membranas.

ELECTRODIALISIS.

Con el desarrollo de membranas convenientes, la electrodiálisis es una opción valuable. En el proceso de electrodiálisis, los componentes iónicos de una solución son separados a través de una membrana; la aplicación de un potencial eléctrico entre dos electrodos causa una corriente eléctrica que pasa a través de la solución y que provoca una migración de los cationes hacia el electrodo negativo y una migración de los aniones hacia el electrodo positivo. Este proceso funciona de acuerdo a la Ley de Faraday, usando una membrana tipo intercambio iónico para permitir la migración del ion desde la zona diluida de la membrana, hasta la zona concentrada.

La conductancia de la solución es proporcional a la concentración. En contraste con la ósmosis inversa, la electrodiálisis es más conveniente para soluciones más concentradas. La necesidad de capacidad eléctrica y la resistencia al calentamiento incrementa al disminuir la concentración, conduciendo a la ineficiencia y posible sobrecalentamiento de la pila. Por lo tanto, no es comercialmente práctico intentar extraer los iones metálicos de los baños diluidos. Las unidades en la electrodiálisis son tomadas en términos de libras de metal recuperado por hora. Las soluciones concentradas generadas por la electrodiálisis pueden regresarse directamente al baño; las corrientes diluidas, generalmente se mandan a los tanques de agua de lavado.

EXTRACCION ELECTROLITICA.

Es una técnica establecida que encuentra su raíz a principios de 1900. El proceso moderno, emplea una tela compuesta de fibras de carbón para incrementar la eficiencia. El metal es electrodepositado en la alfombra de fibras de carbón, las cuales sirven como cátodos hasta que la resistencia cae (o el amperaje se eleva) a un valor prerregulado. El proceso es entonces interrumpido mientras que el metal es removido del carbón por ácido, cianuro o corriente inversa. El ciclo completo puede automatizarse de una manera de circuito cerrado. El cianuro en el enjuague, es destruido por oxidación en el ánodo. Como con cualquier aplicación de galvanizado, la concentración del metal, temperatura y agitación son los factores más importantes.

El problema de los métodos electrolíticos es que no es posible eliminar los contaminantes a una concentración suficiente como para desechar el agua tratada por lo que se requiere de un tratamiento posterior, por otra parte tales técnicas no son usuales excepto para metales preciosos.

INTERCAMBIO IONICO.

Las unidades para el intercambio iónico son columnas cilíndricas de corto o largo diseño empacadas con glóbulos poliméricos con una afinidad química por los cationes metálicos o por aniones. Al pasar el agua a través de la columna empacada, los iones son extraídos de este flujo junto con otros iones de carga similar, los cuales pueden estar también presentes en la corriente.

Los flujos son interrumpidos eventualmente para regenerar la resina. La carga y ciclo de regeneración se reducen considerablemente al disminuir recíprocamente el lecho de la cama. La cantidad relativamente pequeña de volumen de resina permite acelerar los ciclos de regeneración. El sistema más clásico de columnas altas puede también operarse en tiempos cortos para prevenir el escape de los iones a recuperar.

Cuando el intercambio iónico es aplicado a la recuperación del metal, el metal obtenido del proceso de regeneración no es devuelto directamente al baño. Ajustes de concentración y pH son necesarios antes del reuso de dicha solución. De igual forma, soluciones demasiado diluidas requieren, frecuentemente, tratamiento para el desecho previo a la descarga.

Tal proceso fue seleccionado para la eliminación del ion metálico níquel debido a que:

- Los sistemas de intercambio iónico, generalmente demuestran la más alta capacidad hidráulica por inversión realizada.
 - El tratamiento por intercambio iónico no requiere de posteriores manejos y disposiciones de lodos.
 - Los espacios para los lechos de intercambio mínimo necesarios son mucho menores que para otros métodos de tratamiento.
 - La eficiencia de captura de las resinas de intercambio iónico es extremadamente alta. La flexibilidad del intercambio iónico para tratar y recuperar metales lo hace un proceso atractivo.
 - Permite la recuperación de los metales contenidos en el afluente de tal forma que pueden utilizarse nuevamente como sales del recubrimiento.
 - El agua tratada mediante el proceso de intercambio iónico posee una calidad superior a los demás métodos de tratamiento sin necesidad de un tratamiento auxiliar por lo que además simplifica el tratamiento.
 - Permite recircular gran parte del agua tratada a los sistemas de enjuagues.
-

NEUTRALIZACION

Seguido del tratamiento, el afluente requerirá un ajuste de pH. Usualmente, se requieren valores de pH mayores a 9 para obtener óptimas solubilidades de zinc, cadmio, níquel, plomo y posiblemente cobre. La selección de operación del pH, dependerá de la mezcla de metales presentes. Las gráficas presentadas en la literatura frecuentemente muestran una desviación en la curva de solubilidad de cada metal individual, de hecho hay una fuerte tendencia de los iones metálicos a coprecipitar como hidróxidos o una mezcla de especies carbonato-hidróxido.

Los reactivos químicos generalmente utilizados en el proceso de neutralización son 96% de ácido sulfúrico para condiciones de pH alto y 50% de hidróxido de sodio para elevar el pH. La suspensión de cal ha sido utilizada como una fuente de alcalinidad en el proceso de neutralización. Mientras que este reactivo resulta ser el menos costoso y por lo tanto el reactivo de aparente selección, tiende a ser más perjudicial, obstruye las bombas y tuberías e incrementa significativamente la acumulación de lodos.

Las soluciones de carbonato de sodio pueden utilizarse en ocasiones donde la solubilidad de un hidróxido particular no es lo suficientemente baja para desembocar en la descarga estándar. Los carbonatos-hidróxidos mezclados (conocidos como carbonatos básicos) son frecuentemente menos solubles.

El control del pH es de primordial importancia en la etapa de neutralización. Del mismo modo, un máximo control requiere de respuestas rápidas y precisas a los cambios de pH. Un control proporcional tiene el potencial para cumplir este objetivo. Una interface electrónica en la salida del controlador de pH con una válvula puede regular el flujo de ácido fosfórico o sosa cáustica para compensar las fluctuaciones del pH. Otro modelo de alimentador proporcional implica el convertir la salida del controlador de pH en señal de frecuencia variable que controla el golpe de una bomba de alimentación. La respuesta es casi instantánea y otorga buena estabilidad, particularmente en aplicaciones de alimentaciones pequeñas.

El diseño de tanques es el punto de inicio. Un tiempo de retención de 10 a 15 minutos es recomendable. Se necesitan tres o cuatro baffles verticales alrededor del tanque para obtener un flujo turbulento. El sistema de mezclado es esencial para homogeneizar los reactivos de tratamiento con el flujo de afluente. La localización del punto de inyección de reactivos para una rápida combinación con el contenido del tanque está situada abajo del mezclador (aproximadamente $\frac{1}{2}$ del radio).

NORMATIVIDAD

Al ampliarse el conocimiento sobre las causas, problemas y efectos tóxicos y ambientales de la contaminación inorgánica en las aguas residuales (principalmente sólidos disueltos, fosfatos, nitratos y metales pesados), se han modificado estrictamente los límites para el control de las descargas contaminantes, lo que a su vez ha generado la expansión e innovación de procesos de tratamiento que permiten satisfacer tales requerimientos. No obstante, actualmente se presentan algunas limitaciones decisivas en cuanto a selección de tecnología avanzada; la carencia de medios económicos y técnicos ha originado el alto porcentaje de los ineficientes sistemas de tratamiento; sin embargo, es posible ofrecer cierto grado de garantía en la construcción y explotación de un sistema de tratamiento.

En la siguiente tabla se presentan los *límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales provenientes de la Industria de acabados metálicos*, que establece la Norma Oficial Mexicana NOM-CCA-017-ECOL/1993.

PARAMETRO	LIMITES	
	MAXIMOS PROMEDIO DIARIO	PERMISIBLES INSTANTANEO
pH (unidades de pH)	6-9	6-9
Sólidos sedimentables (ml/l)	1	1 - 2
Sólidos suspendidos tot. (ml/l)	50	60
Grasas y aceites (ml/l)	20	30
Cromo hexavalente (ml/l)	0.1	0.2
Cromo total (ml/l)	1.0	1.2
Cobre (ml/l)	0.5	1.0
Niquel (mg/l)	2.0	2.5
Hierro (ml/l)	1.0	1.2
Zinc (ml/l)	1.0	1.2
Cianuro (ml/l)	0.3	0.5
Cadmio (ml/l)	0.1	0.2
Plomo (ml/l)	0.6	0.7
Aluminio (ml/l)	2.0	2.5
Bario (ml/l)	2.0	2.5
Manganeso (ml/l)	2.0	2.5
Plata (ml/l)	0.2	0.4

Para la cual, el límite permisible "promedio diario" está en función del análisis de muestras compuestas (mezcla de varias muestras simples) y el límite permisible "instantáneo" está en función del análisis de muestras que se toman interrumpidamente durante un periodo necesario siendo representativo de la descarga del agua residual, medido en el sitio y momento de muestreo.

De esta manera, de acuerdo a las características del afluente exigidas o necesarias para su desecho o reuso y, con el conocimiento de la calidad del agua disponible, se decide sobre el grado de tratamiento a realizar. Las técnicas y procesos disponibles para la eliminación del níquel son diversos; de los cuales, para el desarrollo del presente trabajo se ha considerado al proceso de intercambio iónico como una buena alternativa.

III.- METODOS SELECCIONADOS DE ANALISIS Y ELIMINACION DEL NÍQUEL.

POLAROGRAFIA.^(**)

La polarografía es una técnica instrumental de análisis, su forma original es la polarografía clásica (dc), descubierta por Jaroslav Heyrovsky hace más de 70 años. Durante las décadas 1950 - 1960, una variedad impresionante de nuevas metodologías polarográficas -de corriente alterna (ac), de pulso, barrido lineal y otras-, difundieron su preferencia especialmente en el análisis de elementos trazas.

La polarografía moderna es uno de los métodos más versátiles, sensitivo y rápido. Partes por billón y aun niveles más bajos son tratables en la determinación de muchas especies electroactivas, es capaz de dar una respuesta lineal entre concentración y corriente desde 1×10^{-8} hasta 1×10^{-2} M con errores no superiores al 5%. Las ventajas que hacen al método polarográfico superior a otras técnicas instrumentales son, la posibilidad de repetir cuantas veces se desee la determinación sobre la misma muestra, sólo se precisa de una cantidad pequeñísima de muestra y, es posible determinar varios elementos simultáneamente.

FUNDAMENTOS.

La polarografía o estudio polarográfico, se basa en el estudio de los fenómenos de polarización electródica que se verifican en un electrodo de gotas de mercurio (DME) en circunstancias tales que la corriente del proceso está regida sólo por la difusión de las sustancias reaccionantes hacia el microelectrodo indicador DME.

(**) "Polarografía" Almagro Huertas V.

Un polarograma es la representación gráfica de la intensidad en función del potencial aplicado en una pila polarográfica, la cual consta de un microelectrodo fácilmente polarizable, un electrodo de referencia grande no polarizable y la disolución.

PROCESOS ELECTRODÍICOS.

Las reacciones electródicas se caracterizan por la realización de una oxidación o reducción debida a una transferencia de electrones a través de una interface metal-solución (electrodo).

Este proceso está constituido esencialmente por tres etapas:

- 1.- Transporte de las sustancias reaccionantes desde el seno de la disolución hasta la superficie del electrodo.
- 2.- Transferencia electrónica.
- 3.- Separación de las sustancias producidas por la reacción lejos de la superficie del electrodo.

La velocidad de reacción electródica depende de la suma de las velocidades de los tres fenómenos.

El transporte de las sustancias reaccionantes puede lograrse de tres formas:

1.- Difusión. - Las sustancias se mueven debido a la existencia de un gradiente de concentración (provocado durante la electrólisis), desde el seno de la disolución (que se considera constante), hasta la superficie del electrodo (donde desaparece por la reacción que allí tiene lugar).

2.- Convección. - Movimientos internos de la disolución que tienen lugar debido a diferencias de temperatura o agitación. En la práctica, la convección se evita procurando que no existan vibraciones o agitación mecánica en la celda y que la temperatura sea uniforme.

3.- Migración.- Debida al efecto del campo eléctrico (producido al aplicar la diferencia de potencial entre los dos electrodos), sobre los iones cargados. En la práctica esto se evita al conseguir que las sustancias que reaccionen en el electrodo, se encuentren en presencia de un electrolito inerte ante el electrodo en el intervalo de voltaje explorado y en una mayor concentración (aproximadamente 50 veces mas) que la concentración de la sustancia de análisis.

La **separación de los productos** de la reacción de la interface electródica debe ser instantánea y la **velocidad de la transferencia electrónica** en el electrodo debe ser muy grande comparada con la difusión. Estas dos condiciones normalmente se cumplen al menos en los procesos reversibles.

Así, la corriente total i_T que generalmente se compone de la corriente debida a la difusión i_d y la migración i_m , $i_T = i_d + i_m$, queda reducida a $i_T = i_d$.

Del examen del polarograma del electrolito soporte se deduce que una pequeña intensidad "corriente residual" pasa a través de la pila, incluso en ausencia del ion de estudio, esto se debe a una corriente llamada capacitativa, que se debe al efecto de condensador de la doble capa junto al electrodo; para medir la corriente de difusión, es necesario tener en cuenta esta corriente residual. La región en la que la intensidad, después de aumentar rápidamente, se hace prácticamente independiente del voltaje aplicado constituye una zona característica de cualquier onda polarográfica; en esta circunstancia, se conoce como "intensidad límite", la cual procede del descenso de la velocidad con que la sustancia que participa en el proceso electródico puede llegar a la superficie del microelectrodo. Controlando adecuadamente las condiciones experimentales, esta velocidad viene determinada exclusivamente en todos los puntos de la onda por la velocidad a la que los reactivos se difunden.

PROCESOS CONTROLADOS POR LA DIFUSION.

Un sistema en equilibrio (como puede ser en la celda antes de que alcance un potencial que polariza al electrodo DME) posee un potencial electroquímico (μ) constante para cada componente del sistema a través del mismo. Si varía en un punto dado uno de los componentes, porque disminuye su concentración junto a la superficie del electrodo debido al efecto de una reacción en el mismo, se producirá un flujo de dicho componente desde la región de alto hacia la de bajo potencial.

Si se considera al sistema constituido por una sola fase a temperatura y presión constante, el potencial electroquímico de un componente en un punto dado, se expresa por :

$$\mu = \mu^0 + \varphi z F + R T \ln a$$

donde $\pm z F$ = la carga por mol de este componente.

φ = el potencial eléctrico en dicho punto.

a = la actividad del componente en el mismo.

R = la constante general de los gases.

T = Temperatura absoluta.

F = constante de Faraday.

Un gradiente de potencial electroquímico, producido por la desaparición junto al electrodo de un componente dado, dá lugar al flujo de tal componente a una velocidad proporcional a este gradiente, en la dirección "x" de su disminución:

$$V_x = k \left(\frac{\delta \mu}{\delta x} \right) = k \left(\pm z F \frac{\delta \varphi}{\delta x} + R T \frac{\delta \ln a}{\delta x} \right)$$

El flujo se define como la cantidad de sustancia que cruza un plano perpendicular a la dirección x del gradiente de concentración:

$$f_x = C V_x = k C \left(\pm z F \frac{\delta \varphi}{\delta x} + R T \frac{\delta \ln a}{\delta x} \right)$$

k = constante dada por la velocidad adquirida por el componente en cuestión cuando actúa sobre él una unidad de fuerza por mol.

C = concentración en moles / cm^3 .

Como puede verse en esta ecuación; el flujo depende del campo eléctrico, ϕ , para sustancias cargadas eléctricamente (iones) y del gradiente de la actividad de la sustancia. Sin embargo, considerando que existe más de una especie iónica en la disolución; el flujo total es:

$$f_s = t_s / z_s [i_{AF} - RT (\pm z F \pm k \frac{\delta C}{\delta x})] + k_s RT \frac{\delta C}{\delta x}$$

en donde se han sustituido las actividades por la concentración y;

$$t_s = (z_s^2 k_s C_s) / (\sum z^2 \pm k \pm C).$$

La presencia de un electrolito en gran concentración hace disminuir el número de transporte, t_s , del componente que nos interesa hasta prácticamente cero, quedando finalmente:

$$f_s = k_s RT \frac{\delta C}{\delta x}$$

Esto justifica la condición impuesta en el método polarográfico, que consiste en limitar el transporte de la sustancia problema hacia el electrodo a la difusión debida al gradiente de concentración y explica también la razón de realizar el análisis en presencia de un electrolito de fondo a alta concentración. Esta ecuación es semejante a la 1° ley de difusión de Fick:

$$f_x = D_i RT \frac{\delta C}{\delta x}$$

Por tanto, es posible utilizar, la segunda ley de Fick para calcular la cantidad de materia que atraviesa un plano perpendicular a la dirección de su movimiento en un tiempo y espacio dados.

En los procesos regidos por la difusión, ante electrodos estáticos, la corriente instantánea es proporcional a la concentración. Pero en esos casos no puede utilizarse cómodamente la corriente como medida de la concentración, porque ella depende también del tiempo de electrólisis. Para realizar una medida de la corriente que sea indicativa de la concentración ha de utilizarse un proceso que mida la corriente instantánea inicial, o debe utilizarse un dispositivo que evite el aumento en grosor de la capa de difusión. Esta medida puede llevarse a cabo por medio de: a) Un electrodo de gotas de mercurio, b) la aplicación rápida e intermitente del potencial de electrólisis o, c) un electrodo rotatorio de platino o similar.

FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CORRIENTE DE DIFUSIÓN.

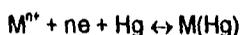
La corriente de difusión viene dada por la ecuación de Ilkovic y, por tanto, todos los factores que en ella intervienen influyen sobre la corriente de difusión:

$$i_d = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C = KC$$

Si suponemos que la variable independiente es la concentración. Afectará a los resultados, cualquier variación del medio que actúe directa o indirectamente sobre K. Es decir, influirá directamente el coeficiente de difusión, el número de electrones de la transferencia electródica, el flujo de mercurio y el tiempo de goteo. Indirectamente actuarán la temperatura y la viscosidad del medio sobre el coeficiente de difusión y el flujo de mercurio; la altura de la columna de mercurio, el potencial aplicado y el radio del capilar sobre el flujo de mercurio y el tiempo de goteo.

ECUACION DE LA ONDA POLAROGRAFICA.

Al aplicar potenciales variables (crecientes en sentido negativo) en una celda que contiene un ion simple electroreducible u oxidable, no aparece paso de corriente mientras el electrodo DME se encuentra polarizado. Tal polarización desaparece al alcanzarse un potencial para el cual comience la reacción de reducción de la sustancia de interés.



donde M(Hg) representa la amalgama del metal correspondiente:

Si la reacción es termodinámicamente reversible y muy rápida con relación a la velocidad de difusión, de tal modo que pueda considerarse la reacción en el electrodo como controlada exclusivamente por la difusión, el potencial del electrodo DME está gobernado por la ecuación de Nernst:

$$E_d = E_o - RT/nF \ln (C_d^\circ f_d) / (a_{Hg} C_d^\circ f_d)$$

Siendo E_o el potencial normal, C_d y C_o las concentraciones molares del ion disuelto y del metal en la amalgama, f_d y f_o sus correspondientes coeficientes de actividad y a_{Hg} la actividad del mercurio en la amalgama. Como las amalgamas formadas están muy diluidas, a_{Hg} es prácticamente igual a la actividad del mercurio puro.

Se supone que para cualquier punto de la onda, la velocidad de difusión de M^{n+} a la superficie del electrodo, y por tanto, la corriente en ese punto, es proporcional a las concentraciones de M en el seno de la disolución y en la superficie del electrodo:

$$i = K_d (C_d - C_d^\circ)$$

La constante K_d comprende las magnitudes incluidas en la ecuación de Ilkovic para la corriente instantánea, C_d es la concentración molar del ion en la disolución y, C_d° la concentración del ion en el electrodo.

Al ir haciendo cada vez más negativos los potenciales, se llega a un estado en el que los iones se reducen tan pronto como alcanzan el electrodo; alcanzándose un valor constante de corriente -corriente de difusión-, en cuyo momento C_d^0 se hace prácticamente cero y la corriente observada viene dada por $i_d = K_d C_d$. De aquí

$$i = i_d - K_d C_d^0 \quad \text{y} \quad C_d^0 = i_d - i/K_d$$

La concentración del metal en la amalgama es:

$$C_a^0 = i/K_a$$

Sustituyendo en la ecuación de Nernst:

$$E_d = E_0 - RT/nF \ln f_a K_d / f_d K_a - RT/nF \ln i / (i_d - i)$$

En el punto medio de la onda polarográfica, $E_{1/2}$, se tiene que $i = i_d/2$ con lo que el último término de la ecuación es cero:

$$E_d = E_{1/2} = E_0 - RT/nF \ln K_d f_a / f_d K_a$$

$$E_d = E_{1/2} - 0.059/n \log [i / (i_d - i)]$$

La representación gráfica de E vs. $\log i / (i_d - i)$ muestra una línea recta con pendiente de $0.059/n$ y representa un medio de comprobación de la reversibilidad o irreversibilidad de un proceso.

POLAROGRAFIA DE PULSOS

Las ventajas de los métodos polarográficos modernos tienen su origen en un desarrollo en la relación de corriente faradaica-corriente capacitiva.

CORRIENTE FARADAICA.

Al aplicar un voltaje en una celda electrolítica, se tiene un flujo de corriente producida principalmente por el intercambio electrónico simultáneo (oxidación y reducción) en los dos electrodos, esta corriente causada por la electrólisis de las especies químicas en la solución es denominada corriente faradaica porque la electrólisis obedece la ley de Faraday.

Para procesos de difusión controlada la corriente faradaica crece durante el tiempo de vida de la gota.

$$I=Kt^{1/6}$$

Ese incremento es el resultado de dos procesos opuestos, el primero es un aumento en el tamaño de la gota de mercurio causando un incremento en la corriente y el segundo es el agotamiento de las especies electroactivas de la solución que produce un decrecimiento en la corriente.

CORRIENTE CAPACITIVA.

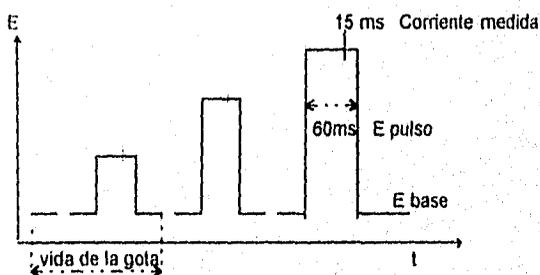
La corriente capacitiva es debida a la interface electrodo/solución que actúa como un componente eléctrico (un capacitor). Cuando se aplica al electrodo un voltaje negativo, la superficie del mercurio se cubre con una carga negativa que atraerá a una capa de iones positivos de la solución; estas dos capas de carga actúan como las dos placas de un capacitor. El voltaje a través de la interface electrodo/solución (que es el potencial del electrodo), depende directamente de la densidad de carga en la superficie del mercurio. Para imponer un potencial en el electrodo, debe fluir una corriente para crear la carga en la superficie del electrodo; esta corriente es la corriente capacitiva.

Si se impone un potencial constante en un electrodo sólido de dimensiones fijas, esta corriente capacitiva desaparece rápidamente una vez que todas las cargas están en su lugar; sin embargo, en un electrodo de gotas de mercurio el área superficial está creciendo todo el tiempo requiriéndose una carga nueva para mantener la densidad de carga constante.

La corriente capacitiva aumenta al incrementar el potencial creando la pendiente de las ondas polarográficas. De tal manera que, en la polarografía clásica la proporción de ruido, que es la relación de la corriente faradaica (proporcional a la concentración) a la corriente capacitiva es más grande al final de la vida de la gota, registrando sólo la mitad y no la máxima corriente faradaica, incluyendo además una apreciable contribución de la corriente capacitiva, lo cual es la causa de una señal de fondo, la fuente de ruido y una limitante importante en la sensibilidad de la técnica con un límite de detección de 5×10^{-5} mol/dc³.

Polarografía normal de pulso.

La base de esta técnica radica en un incremento de la sensibilidad del método al prevenir la electrólisis durante el tiempo de vida de la gota, o sea, mantener un potencial a un voltaje menor y constante hasta el momento de la medición. La señal de potencial elegida se aplica como un pulso muy corto (60 ms) cerca del final de la vida de la gota.

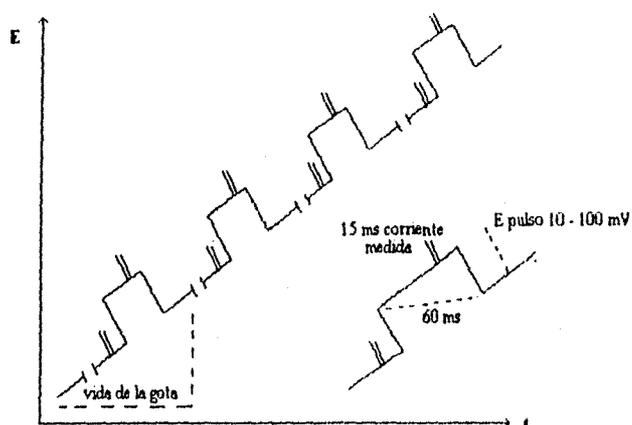


Al aplicar el voltaje de pulso aun se requiere de una corriente capacitiva para producir este potencial, sin embargo cerca del final de la vida de la gota, el crecimiento del área superficial de la gota casi ha cesado. La corriente medida en este caso es tomada en un pulso más corto (15 ms) cerca del final del potencial de pulso una vez que ha decaído la corriente capacitiva a un bajo valor fijo.

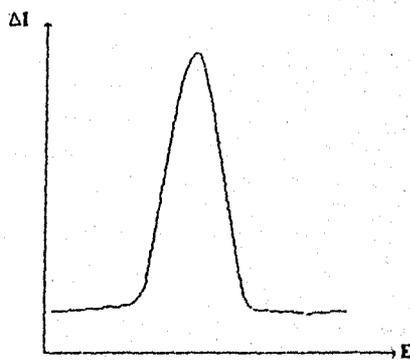
La forma completa de la señal del voltaje aplicado es de una serie de pulsos, uno para cada gota, la curva corriente-potencial, es similar a la obtenida por la técnica clásica, pero su altura de onda es aproximadamente 10 veces mayor, ofreciendo sólo una mayor sensibilidad porque se ha reducido la corriente capacitiva, pero este método aumenta sólo dos ordenes de magnitud en el límite de detección (1×10^{-7} mol/dc³).

Polarografía diferencial de pulsos.

Esta técnica difiere de la anterior en que después de aplicar el potencial de pulso, el valor de potencial no regresa a una base constante, en lugar de eso el potencial de pulso es una amplitud constante (10 - 100 mV) y es superimpuesto en una rampa de voltaje. Una vez más, el pulso se aplica aproximadamente a 60ms cerca del fin de la vida de la gota (cuando su crecimiento casi haya cesado). La corriente es medida en dos intervalos de alrededor de 15 ms, el primero inmediatamente previo al potencial de pulso y el segundo durante pero cerca del final del potencial de pulso. La corriente manifestada final es la diferencia de esos dos valores de corriente.



Los dos valores de corriente representan la corriente a dos valores de potencial separados por $10 - 100\text{ mV}$ (la amplitud del pulso); esta diferencia en corriente será la altura mayor en la onda polarográfica alrededor de $E_{1/2}$, donde un pequeño cambio de potencial produce un gran cambio de corriente.



El potencial del pico E_p es característico de cada especie; si el mecanismo de reducción u oxidación está controlado por la difusión, la concentración de las especies controla la corriente faradaica. Esta técnica presenta que esta corriente (el área bajo la curva) efectivamente es proporcional a la concentración y su altura también es proporcional a la concentración.

Este medio de electrólisis ocurre a través del tiempo de vida de la gota reduciendo enormemente la señal de corriente lo cual aumenta en un orden de magnitud el límite de detección (1×10^{-7} - 1×10^{-8} mol/dm³).

INTERCAMBIO IONICO

Intercambio iónico es una técnica de operación en la cual se establece un equilibrio entre dos fases, una disolución acuosa y la superficie de un intercambiador iónico.

Los primeros intercambiadores iónicos fueron sustancias naturales. Lember contribuyó a la introducción de los silicatos aluminicos naturales (zeolitas) para el ablandamiento del agua. Posteriormente se introdujeron silicatos aluminicos sintéticos de mayor pureza, pero con un valor limitado para las separaciones químicas a causa de una baja capacidad y poca resistencia a la abrasión. Estas zeolitas han sido casi totalmente substituidas por resinas orgánicas sintéticas en las aplicaciones del tratamiento de aguas. En el año de 1905 German, R. Gans patentó métodos para la síntesis de materiales intercambiadores llamados "Permutitas"; éstas fueron silicatos de sodio-aluminio análogos a las zeolitas, que intercambiaban parte de sus iones de sodio por otros iones metálicos, particularmente Ca^{2+} y Mg^{2+} . Las permutitas se aplicaron en tratamientos de ablandamiento de agua, pero también tenían algunos defectos. Más tarde, estas permutitas de Gans se produjeron por precipitación de mezclas de soluciones de silicato de sodio y aluminato de sodio obteniéndose un gel el cual llegó a desplazar totalmente a los viejos materiales, siendo extensamente empleado en el tratamiento de ablandamiento de aguas tanto industriales como domésticas. Durante 1935, los químicos B. A. Adams y E. L. Holmes, publicaron la preparación de resinas con propiedades de intercambiadores catiónicos a partir de ácido fenilsulfónico y formaldehído; posteriormente se introdujeron intercambiadores aniónicos a partir de aminas de tipo fenilenediamina y formaldehído. Esto marcó el nacimiento de las síntesis modernas de resinas de intercambio iónico.

Métodos seleccionados de análisis y eliminación del agua.

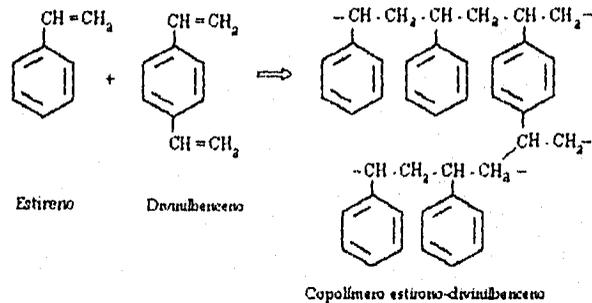
Un intercambiador iónico es un sólido insoluble que contiene especies aniónicas o catiónicas que son reversiblemente intercambiadas por diferentes aniones o cationes de una solución externa. Los iones químicamente unidos a la matriz insoluble son llamados **iones fijos** y los iones de carga opuesta son los **contraiones** y pueden moverse a través de la matriz por difusión o bajo influencia de un campo eléctrico, en el proceso del intercambio iónico éstos son los iones reemplazables. El intercambiador iónico es un *materias catiónico* cuando los iones fijos tienen carga negativa y será un *materias aniónico* cuando los iones fijos tengan carga positiva.

PREPARACION DE LOS INTERCAMBIADORES IONICOS.

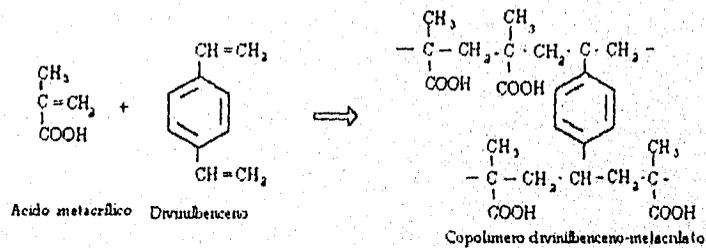
Todos los intercambiadores iónicos, sin importar su tipo, constan de un "esqueleto" de átomos que no toman parte activa en la reacción y que sirve como una membrana semipermeable a través de la cual los iones pueden difundirse. Estos materiales son preparados por derivatización química de polímeros orgánicos sintéticos. Su fabricación consta primeramente de la síntesis del polímero y posteriormente de una reacción que introducirá al grupo funcional (ion fijo en el proceso de intercambio iónico). Muchas resinas se fabrican a partir de copolímeros producidos del estireno y divinilbenceno, o bien, a partir de copolímeros de divinilbenceno y ácido acrílico o metacrílico.

REACCIONES DE POLIMERIZACION.

En copolímeros de poliestireno-divenilbenceno (PS-DVB), el estireno está enlazado cruzadamente consigo mismo y con el divinilbenceno en una red polimérica :



La reacción del ácido metacrilato con divinilbenceno para producir polimetacrilato de enlaces cruzados es :



La reacción del estireno con él mismo produce cadenas lineales mientras que el divinilbenceno polifuncional provoca los enlaces cruzados, siendo éstos los que asignan la estabilidad mecánica al polímero e incrementan su peso molecular. El grado de enlaces cruzados es determinado por el porcentaje del divinilbenceno en la reacción. La reacción se lleva a cabo suspendiendo los

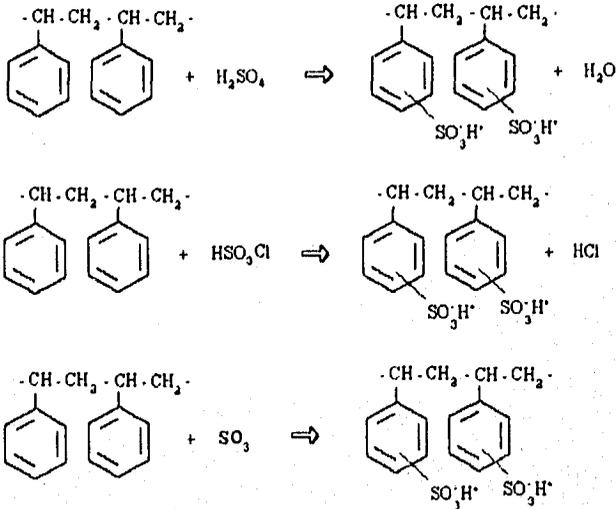
Métodos seleccionados de análisis y eliminación del agua.

reactantes como gotas en una fase acuosa. El etilenbenceno está presente en el divinilbenceno y la reacción procede por un mecanismo en cadena de radicales libres. Se utilizan iniciadores tales como el peróxido de benzoilo junto con un inhibidor de polimerización (como el dicromato de sodio) y un coloide protector (arcillas inorgánicas, alúmina o carboximetilcelulosa). Cuando la reacción se efectúa a una velocidad apropiada, se forman gotitas de aceite, que en polimerización caliente forman las bolitas del polímero.

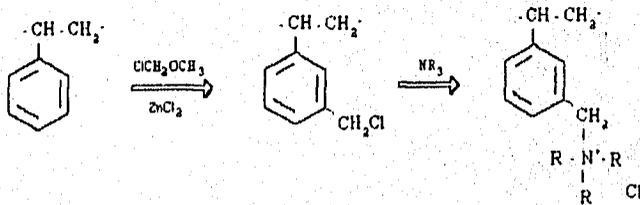
La conversión de resinas poliméricas en *materiales de intercambio catiónico* se logra con un tratamiento químico en la superficie de la resina para introducir al grupo funcional que forma los iones fijos del intercambiador iónico. Las clases principales de grupos funcionales que pueden introducirse en las resinas poliméricas son $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ y $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$. El grupo funcional de ácido sulfónico, produce un tipo fuerte de intercambiador mientras que el resto de ellos son clasificados como débiles.

Métodos seleccionados de análisis y eliminación del agua.

El ácido sulfónico puede introducirse en el copolímero PS-DVB por una reacción con ácido sulfúrico, trióxido de azufre, oleúm o ácido clorosulfónico:



Generalmente, para producir una *resina de intercambio aniónico fuerte*, la reacción del copolímero PS-DVB, procede vía clorometilación, la cual puede acelerarse utilizando clorometilmetiléter en presencia de un catalizador. Después, la segunda reacción, con una amina produce el material de intercambio aniónico requerido.



Métodos seleccionados de análisis y eliminación del níquel.

Esta reacción muestra el método de introducción de la amina cuaternaria en el polímero PS-DVB, el tipo de amina empleada en el segundo paso, determina la naturaleza del grupo funcional formado en la resina.

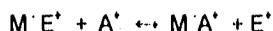
<u>AMINA</u>	<u>R1</u>	<u>R2</u>	<u>R3</u>	<u>GRUPO FUNCIONAL</u>
Amina	H	H	H	Resina-CH ₂ -N' (H) ₃
Metilamina	CH ₃	H	H	Resina-CH ₂ -N' (H) ₂ CH ₃
Dimetilamina	CH ₃	CH ₃	H	Resina-CH ₂ -N' (H)(CH ₂) ₂
Trimetilamina	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Resina-CH ₂ -N' (CH ₃) ₃
Dimetiletanolamina	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₄ OH ₂	Resina-CH ₂ -N' (C ₂ H ₄ OH) ₂ (CH ₃) ₂

EQUILIBRIOS

La reacción intercambiadora de equilibrio entre los iones de la solución y los iones unidos a la matriz de la resina, se considera como una reacción reversible; es una reacción selectiva debido a que los iones que permanecen fijos en la matriz tienen preferencia por un contraion sobre otro. La descripción cuantitativa del equilibrio puede tratarse de diferentes maneras, por analogía con una reacción química o por analogía con un fenómeno de exclusión de membrana; para el primer caso se aplica la ley fundamental de acción de masas, para el segundo caso la reacción de intercambio iónico se trata según el modelo de equilibrio de Donnan para membranas.

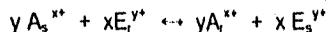
I) A PARTIR DE LA LEY DE ACCION DE MASAS

Un proceso de intercambio iónico puede representarse de acuerdo a la ecuación:



donde ME^+ simboliza a un intercambiador catiónico siendo M^+ los iones fijos, E^+ son los contraiones de la resina y A^+ es el ion de la solución intercambiable.

El intercambio es estequiométrico. Generalizando, se tiene:



donde los subíndices "r" y "s" indican los iones en la fase de la resina y de la solución respectivamente.

La reacción es reversible, así que para una primera aproximación la ley de acción de masas es aplicable. La constante de equilibrio, $K_{A,E}$, para la reacción es llamada "coeficiente de selectividad":

$$K_{A,E} = (A_r^{s+})^y (E_s^{y+})^x / (A_s^{r+})^y (E_r^{y+})^x$$

Los paréntesis indican la actividad de las especies, pero puesto que la actividad del ion en la resina no puede determinarse, $K_{A,E}$ no es una constante de equilibrio termodinámica sino un coeficiente definido de acuerdo a los requerimientos prácticos. Para disoluciones diluidas, donde los coeficientes de actividad son aproximadamente igual a la unidad:

$$K_{A,E} = [A_r^{s+}]^y [E_s^{y+}]^x / [A_s^{r+}]^y [E_r^{y+}]^x$$

Los paréntesis cuadrados indican concentraciones, molar, molal o unidades de fracción equivalente. Por conveniencia, generalmente éstas se expresan para la solución en mol/l y en mmol/g para la resina.

El valor numérico del coeficiente de selectividad indica la probabilidad de intercambio entre 2 iones particulares, de tal manera que, si:

= 1 ~ el intercambiador iónico no muestra selectividad para el catión A^{n+} sobre E^{m+} .

$K_{A,E} > 1$ ~ la resina seleccionará al ion A^{n+} preferentemente sobre E^{m+}

< 1 ~ el intercambiador tiene preferencia para el ion E^{m+} .

Otro parámetro comúnmente usado para expresar el equilibrio de un intercambiador iónico, es el "coeficiente de distribución", D_A , definido como :

$$D_A = [A_r^{n+}]^m / [A_s^{n+}]^m$$

II) A PARTIR DE LA HIPOTESIS DE DONNAN.

Un intercambiador puede considerarse como una membrana semipermeable de un material inerte que contiene una solución concentrada de un electrolito. Un intercambiador catiónico en forma ácida, contiene dicha solución completamente ionizada. Algunos de los iones H^+ se desplazan deliberadamente a través de la membrana, por ello estos iones permanecerán en la parte aniónica del intercambiador.

Cuando una resina se coloca en una disolución diluida de un electrolito fuerte se establecen diferencias substanciales de concentración entre las fases de la resina y la disolución. Los gradientes de concentración tienden a nivelar estas diferencias por difusión de las especies dentro y fuera de la fase de la resina. Para el caso de especies no iónicas, el proceso de difusión nivelaría los gradientes iniciales de concentración; en el caso de especies iónicas, la difusión de los iones como respuesta al gradiente de concentración, tiende a perturbar las condiciones de neutralidad eléctrica y a crear una diferencia de potencial eléctrico entre las fases resina y disolución. Esta diferencia de potencial (potencial de Donnan) atrae a los contraiones nuevamente a sus fases respectivas. De esta forma se obtiene un estado de equilibrio en el que la tendencia de las especies iónicas a difundirse como respuesta a los gradientes de concentración es equilibrada por la existencia de un potencial.

Métodos seleccionados de análisis y eliminación del níquel.

La hipótesis de Donnan afirma que el producto de las actividades de dos iones, es la misma en ambos lados de la membrana semipermeable. Entonces, para el equilibrio:



se tiene:

$$a_{XR} \times a_{HS} = a_{HR} \times a_{XS}$$

Se emplean las actividades, a , debido a que actualmente los modernos intercambiadores iónicos son de alta capacidad de intercambio con concentraciones hasta de 6M.

De esto se derivan dos casos:

1.- La concentración de la solución es menor a 0.1 M.

En este caso, las actividades de los iones en la solución pueden considerarse iguales a su concentración:

$$[C_X \gamma_X / C_H \gamma_H]_{Res} = [C_X / C_H]_{Sol}$$

$$[C_X / C_H]_{Res} = [C_X / C_H]_{Sol} [\gamma_H / \gamma_X]_{Res}$$

Debido a que la concentración iónica de la resina permanece constante, $[\gamma_H / \gamma_X]_{Res}$, puede considerarse constante. Esto es la constante de equilibrio del intercambiador para un par de iones particulares.

2.- La concentración de la solución es mayor que 0.1M

En este caso, las actividades de la solución no pueden considerarse iguales a su concentración, así que la ecuación para el equilibrio se transforma en :

$$[C_X \gamma_X / C_H \gamma_H]_{Res} = [C_X \gamma_X / C_H \gamma_H]_{Sol}$$

o bien

$$[C_X / C_H]_{Res} = [C_X / C_H]_{Sol} [\gamma_X / \gamma_H]_{Sol} [\gamma_H / \gamma_X]_{Res}$$

y

$$K_{X-H} = [\gamma_X / \gamma_H]_{Sol} [\gamma_H / \gamma_X]_{Res}$$

Ya que generalmente, $[\gamma_x/\gamma_H]_{sol}$ es menor a 1 para soluciones concentradas, la constante de equilibrio decrece a medida que aumenta la concentración de la solución. Para soluciones diluidas, deben conocerse los coeficientes de actividad para cada ion.

CARACTERISTICAS.

• HINCHAMIENTO

Una resina orgánica en contacto con el agua tiende a inflarse debido a que el agua se difundirá al interior. Como la solución interna es muy concentrada los contraiones móviles tenderán a difundirse hacia la solución y por lo tanto las moléculas externas del agua reducen la concentración iónica interna de la resina. El hinchamiento es el resultado de la presión de equilibrio debida a la diferencia de concentraciones entre las soluciones iónicas interna y externa de la resina.

• SELECTIVIDAD

Con los coeficientes de selectividad es posible determinar las afinidades relativas de un intercambiador iónico para diferentes iones, sus valores dependen del tipo de intercambiador utilizado y de las condiciones de operación. Con base en estos factores se realizó una guía general (pero no estricta) de coeficientes de selectividad para distintos tipos de iones.

Coefficientes de selectividad

Para intercambiadores catiónicos fuertemente ácidos:

$Pu^{4+} \gg$

$La^{3+} > Ce^{3+} > Pr^{3+} > Eu^{3+} > Y^{3+} > Sc^{3+} > Al^{3+} \gg$

$Ba^{2+} > Pb^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+} > Uo^{2+}$

\gg

$Tl^+ > Ag^+ > Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > H^+ > Li^+$

Para intercambiadores aniónicos fuertemente básicos.

citrato > salicilato > ClO_4^- > SCN^- > I^- > $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ > WO_4^{2-} > MoO_4^{2-} > CrO_4^{2-} > $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ > SO_4^{2-} > SO_3^{2-} > HPO_4^{2-} > NO_3^- > Br^- > NO_2^- > CN^- > Cl^- > HCO_3^- > H_2PO_4^- > CH_3COO^- > IO_3^- > HCOO^- > BrO_3^- > ClO_3^- > F^- > OH^- .

• CAPACIDAD

La *capacidad* de una resina representa el número de sitios de intercambio, o sea, su potencial de remoción bajo ciertas condiciones de operación; la *capacidad teórica total* de un intercambiador iónico difícilmente es alcanzada, ya sea por consideraciones de equilibrio o porque la resina nunca es completamente regenerada. La capacidad que se obtiene en la práctica, es llamada *capacidad de operación* o *columnar* y es función de diversos factores, tales como: dimensión de la columna, velocidad de flujo del electrolito, tamaño de partícula de la resina, composición y pH del electrolito, la temperatura y el tipo del intercambiador.

Capacidades típicas (meq/l)

TIPO	CAPACIDAD TOTAL	CAPACIDAD EN LA COLUMNA
Sulfónica	1.4 - 2.3	0.7 - 1.5
Carboxilica	3.5 - 4.5	0.7 - 3.0
Cuaternaria I	1.0 - 1.4	0.4 - 0.9
Cuaternaria II	1.0 - 1.4	0.7 - 1.1
Cuaternaria 1°, 2° ó 3°	1.4 - 5.0	0.7 - 1.4

Cuando la resina ha alcanzado su capacidad de operación y los iones indeseables han sido eliminados, deben remplazarse por iones inocuos. Esto se conoce como proceso de regeneración.

TECNICAS DE OPERACION.

Existen diversas técnicas por las cuales puede llevarse a cabo las aplicaciones de intercambio iónico, las más usuales y comúnmente empleadas son las operaciones batch y por columna. Su preferencia dependerá de la aplicación en cuestión.

PROCESO DE EQUILIBRIO UNICO.(PROCESO "BATCH").

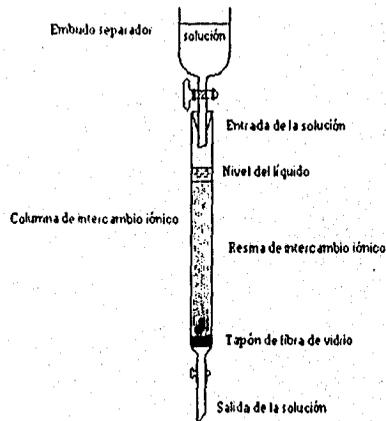
La resina de intercambio iónico se agita en un recipiente junto con la solución a tratar. La reacción procede en este sistema cerrado hasta que se alcanza el equilibrio, después, el intercambiador se separa de la solución mediante filtración o centrifugación. Un intercambio iónico cuantitativo se logrará empleando un gran exceso de resina intercambiadora (proceso batch simple) o agregando pequeñas y sucesivas cantidades de resina a la solución (proceso en cascada), separando ambas fases después de cada equilibrio. Debido a que el proceso en cascada es más laborioso y los errores experimentales son mayores, el proceso batch simple es preferido.

Su empleo es limitado puesto que en ciertos casos el intercambio nunca es completo. El proceso "batch", frecuentemente se utiliza para la determinación de diversos parámetros fisicoquímicos, especialmente en sistemas donde el curso de la reacción no necesita ser cuantitativa, por ejemplo, la determinación de la estructura y estabilidad de los complejos, coeficientes de selectividad, etc. Para el caso de intercambiadores catiónicos, puede emplearse en la eliminación de bases o carbonatos alcalinos, similarmente un intercambiador aniónico podrá usarse para remover ácido libre de la solución. Debido a la simplicidad de este método, es ampliamente usado en colección de datos de equilibrio para las operaciones de columna.

OPERACION EN COLUMNA.

Es el método más utilizado. La resina es empacada en un tubo vertical de ciertas dimensiones y la solución se hace pasar a través de ésta produciéndose un intercambio cuantitativo entre los iones intercambiables de la solución y la resina, separando de esta manera la mezcla iónica.

Las columnas utilizadas para el trabajo de intercambio iónico normalmente son tubos largos de plástico o vidrio, de diámetros pequeños y adaptadas con tapones de hule en cada extremo. En la parte inferior habrá un soporte de fibra de vidrio en donde la resina intercambiadora quedará suspendida. Los flujos de entrada y descarga de la solución son controlados; por la parte superior se coloca un embudo que contendrá a la solución y a veces es necesario insertar en el otro extremo de la columna, un tubo de calibre pequeño.



Métodos seleccionados de análisis y determinación del níquel.

La forma de la columna no influye en la eficiencia de absorción; pero las dimensiones empleadas normalmente tienen una longitud de 10 a 20 veces el diámetro, el cual usualmente es de 8 - 15 mm.

Esta operación está formada por tres etapas:

a) Absorción

b) Lavado

c) Regeneración o elución.

ABSORCION.

Los mejores resultados de eficiencia, se obtienen con bajas velocidades de flujo. La velocidad lineal a la que el volumen de la solución atraviesa la columna en un tiempo dado, es directamente proporcional a la sección transversal del área de la columna. La velocidad lineal depende, de la longitud de la columna, de la naturaleza de la solución, del tamaño de partícula del intercambiador y de la viscosidad del líquido. En los procesos cromatográficos, la velocidad del flujo se mantiene tan baja como sea posible ya que el objetivo es lograr la separación de varios iones.

En cuanto a la forma de la partícula, las partículas esféricas, debido a que se empacan más densamente, ofrecen mayor resistencia al flujo que las partículas de forma irregular. Las resinas finamente divididas incluso necesitan una presión o succión que force a la solución a pasar a través de ellas a velocidades razonables. De modo groso, el tiempo tomado en el paso de absorción, excepto para cromatografía, es de 5 a 10 min.

Como la capacidad de la resina es limitada, el intercambio iónico normalmente está restringido a disoluciones diluidas de 0.05M a 0.1M, por lo que es recomendable trabajar con soluciones dentro de este rango de concentración. Una excepción de esta condición concierne a los cationes que tienden a formar sales coloidales básicas en dilución y no son absorbidos eficientemente de una solución diluida, tal caso se soluciona con la tendencia reversible a la hidrólisis, por ejemplo adicionando ácido.

LAVADO.

Generalmente se utiliza agua destilada. Su propósito es triple: fuerza a toda la solución a atravesar la cama intercambiadora, desplaza los iones producidos por la resina y elimina a los no-electrolitos que puedan estar presentes en la solución. La cantidad de agua utilizada debe ser la mínima por lo que una longitud grande de la columna dificulta esta operación.

Este paso es importante debido a que existe el peligro de pérdidas iónicas causadas por la hidrólisis. Con las resinas sulfónicas, este peligro no es importante pero en las resinas débiles donde los cationes hidrolizados son fácilmente adsorbidos, si lo es.

REGENERACION O ELUCION.

En esta etapa, el intercambiador es restablecido a su estado original, el término "elución" se reserva para la técnica de cromatografía o para la recuperación de un ion. El rol de un regenerante, es competir con los iones solutos participantes en la etapa de adsorción y separarlos. Algunas de sus características se basan en :

- a) La naturaleza del ion competente.
 - b) pH
 - c) Capacidad buffer.
 - d) Habilidad complejante
-

Métodos seleccionados de análisis y eliminación del níquel.

	ácidos y sales carboxílicos aromáticos
	ácidos y sales carboxílicos alifáticos
ANIONES	ácidos y sales sulfónicos
	hidróxido de potasio
	EDTA
REGENERANTE	eluyentes inorgánicos.
	ácidos inorgánicos.
	bases orgánicas
CACIONES	eluyentes complejantes.
	eluyentes inorgánicos.

Comúnmente las *resinas catiónicas* son regeneradas con HCl por ser fácilmente evaporado, pero para los cationes que son insolubles en este ácido se emplea HNO₃ o H₂SO₄. Generalmente, la concentración del ácido regenerante no es mayor de 3 ó 4 M. Los materiales aniónicos, son eluidos con soluciones ácidas, neutras o alcalinas de concentración menor a 1 M (excepto para cromatografía).

Esta etapa finaliza al conseguir recuperar todos los iones participantes en el proceso de adsorción. La resina, posteriormente debe **lavarse o enjuagarse** con agua destilada para eliminar el exceso de sustancia regenerante de tal manera que ésta queda disponible para un nuevo ciclo de operación.

Métodos seleccionados de análisis y eliminación del agua.

	ácidos y sales carboxílicos aromáticos
	ácidos y sales carboxílicos alifáticos
ANIONES	ácidos y sales sulfónicos
	hidróxido de potasio
	EDTA
REGENERANTE	eluyentes inorgánicos.
	ácidos inorgánicos.
	bases orgánicas
CATIONES	eluyentes complejantes.
	eluyentes inorgánicos.

Comúnmente las *resinas catiónicas* son regeneradas con HCl por ser fácilmente evaporado, pero para los cationes que son insolubles en este ácido se emplea HNO_3 o H_2SO_4 . Generalmente, la concentración del ácido regenerante no es mayor de 3 ó 4 M. Los materiales aniónicos, son eluidos con soluciones ácidas, neutras o alcalinas de concentración menor a 1 M (excepto para cromatografía).

Esta etapa finaliza al conseguir recuperar todos los iones participantes en el proceso de adsorción. La resina, posteriormente debe **lavarse o enjuagarse** con agua destilada para eliminar el exceso de sustancia regenerante de tal manera que ésta queda disponible para un nuevo ciclo de operación.

APLICACIONES DE INTERCAMBIO IÓNICO

El notable desarrollo y nacimiento de técnicas empleadas en el proceso de intercambio iónico durante las últimas décadas, se debe a su habilidad de solución simple y raudo para una extensa variedad de problemas analíticos. Sus aplicaciones son numerosas e importantes: *ambiental* (lluvia ácida, aguas naturales, aire, suelos, materiales geológicos), *industrial* (desechos residuales, compuestos orgánicos, salmueras, ácidos y bases, detergentes y polímeros, aceites, grasas, etc.), *alimentos*, *plantas*, *farmacéutica*, *soluciones metalúrgicas* (soluciones de recubrimientos metálicos y otras), *tratamiento de aguas* (agua potable, agua de alta calidad), *productos químicos*, *explosivos*, *soluciones fotográficas*, etc.

Las técnicas empleadas, son diversas, algunas de éstas son:

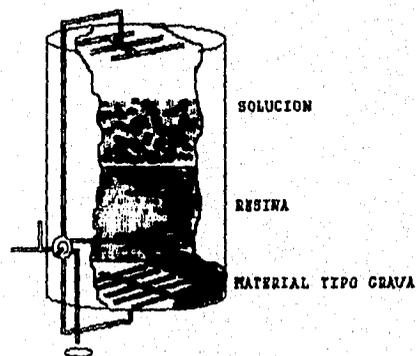
Conversión .- Transformación o remplazo de unas especies iónicas por otras. Un ejemplo notable de esta aplicación es en ablandamiento de aguas, durante el cual los iones de calcio, magnesio y otros son remplazados por iones sodio y a su vez, las sales de potasio pueden convertir a las sales de sodio ya que la resina tiene mayor afinidad por los iones potasio.

Concentración.- Las sustancias iónicas que tienen concentraciones bajas, pueden adsorberse en una columna de intercambio iónico y obtenerse con una mayor concentración. Esta técnica es útil en la recuperación de constituyentes iónicos valiosos (cobre, cromo, uranio, oro y otros metales) o en la reducción de materia contaminante (desechos radioactivos).

Fraccionamiento Cromatografía de intercambio iónico.- Utilizada para la separación de mezclas iónicas en donde existen pequeñas diferencias de selectividad. Su función es posible con intercambiadores iónicos debido al tamaño molecular y/o a la diferencia de ionización de las especies iónicas. Por ejemplo en resinas de intercambio aniónico, especies iónicas grandes tales como el ácido sulfónico pueden separarse de pequeñas especies como ácidos minerales debido a la remoción preferencial del ácido mineral.

Catálisis. - Muchas reacciones orgánicas son catalizadas por minerales ácidos o bases fuertes. El uso de resinas como catalizadores ofrece ciertas ventajas sobre los catalizadores homogéneos: a) la resina puede removerse de la reacción mediante una simple filtración, b) la resina puede colocarse en reactores donde la mezcla reaccionante fluye continuamente, c) se reducen problemas de corrosión, d) se evita la producción de reacciones indeseadas y e) la recuperación directa del catalizador permite su reuso.

Purificación y desionización .- Las resinas intercambiadoras remueven completamente muchas impurezas iónicas del agua y otras soluciones mediante la desionización; su más importante aplicación es evidentemente en el tratamiento de agua industrial, generalmente, el diseño de equipo utilizado para este propósito casi es estándar; cada unidad consiste de un tanque o columna cilíndrico que contiene una cantidad de resina soportada en la parte inferior o se encuentra montada en capas de grava, cuarzo o materiales similares, en el fondo del equipo hay un colector mientras que por la parte superior, se tiene un sistema distribuidor para el suministro del agua contaminada, el tanque del regenerante se encuentra en un nivel superior al lecho del intercambiador. Un sistema de tubería es el que controla el flujo del agua entrante, la solución regenerante y el agua de lavado; una adecuada distribución de dicho sistema es esencial para una eficiencia y economía satisfactoria del proceso.



El arreglo de equipo para una instalación de intercambio iónico, dependerá de las características del influente y de la calidad del agua requerida. Las formas convencionales son: el tipo simple de intercambio aniónico o catiónico y, el tratamiento aniónico y catiónico en un mismo sistema. Este último puede efectuarse de dos maneras diferentes, ya sea utilizando unidades separadas para cada resina intercambiadora, o bien, utilizando una sola unidad en la cual el lecho de resinas aniónicas y catiónicas se encuentra mezclada en forma de monocamas (aniónicas y catiónicas).

IV) PARTE EXPERIMENTAL

La primera parte del presente capítulo lo constituye el análisis químico. La *determinación* del ion Ni^{2+} se realizó mediante una técnica instrumental polarográfica que permite controlar concentraciones del orden de partes por millón.

La segunda parte consiste en la *eliminación* de dicho catión metálico empleando una resina de intercambio iónico. Así mismo, se ha incluido una sección que comprende el establecimiento del valor de pH para la corriente proveniente del proceso de intercambio iónico.

METODO DE ANALISIS POLAROGRAFICO

TECNICA: Polarografía Diferencial de Pulsos.

EQUIPO : EG ΣG PRINCETON APPLIED RESEARCH MODEL: 264 A
POLAROGRAPHIC ANALIZER / STRIPPING VOLTAMETER.

PARAMETROS DE OPERACION:

Electrolito soporte: disolución amortiguadora de NH_4Cl/NH_3

Velocidad de barrido: 10 mV/s

Potencial inicial: -0.7 V

Potencial final: -1.3 V

Sensibilidad: 5 μA (a escala completa)

Tiempo de goteo: 1 s.

IV) PARTE EXPERIMENTAL

La primera parte del presente capítulo lo constituye el análisis químico. La *determinación* del ion Ni^{2+} se realizó mediante una técnica instrumental polarográfica que permite controlar concentraciones del orden de partes por millón.

La segunda parte consiste en la *eliminación* de dicho catión metálico empleando una resina de intercambio iónico. Así mismo, se ha incluido una sección que comprende el establecimiento del valor de pH para la corriente proveniente del proceso de intercambio iónico.

METODO DE ANALISIS POLAROGRAFICO

TECNICA: Polarografía Diferencial de Pulsos.

EQUIPO : EG ΣG PRINCETON APPLIED RESEARCH MODEL: 264 A
POLAROGRAPHIC ANALIZER / STRIPPING VOLTAMETER.

PARAMETROS DE OPERACION:

Electrolito soporte: disolución amortiguadora de NH_4Cl/NH_3

Velocidad de barrido: 10 mV/s

Potencial inicial: -0.7 V

Potencial final: -1.3 V

Sensibilidad: 5 μA (a escala completa)

Tiempo de goteo: 1 s.

a) CURVA DE CALIBRACION

PROCEDIMIENTO.

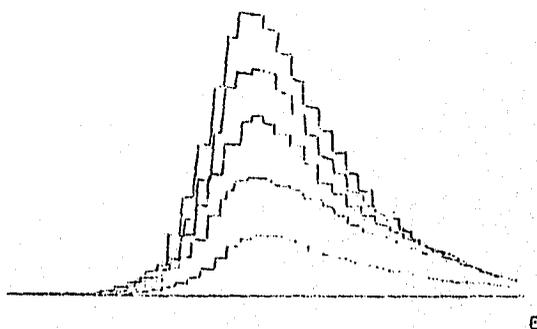
Agregar 5 ml de solución NH_4Cl 0.1M y 5 ml de NH_3 0.1M en la celda polarográfica, burbujear nitrógeno durante 8 minutos y registrar el polarograma. Posteriormente, realizar 5 adiciones periódicas de 0.25 ml de una solución estándar de níquel 4×10^{-4} M. Después de cada adición y antes de obtener los polarogramas correspondientes, se dá un tiempo de purga de 30s.

EVALUACION.

Registrar la altura de cada onda polarográfica individual en función de la concentración correspondiente del catión metálico (expresada en unidades de MicroAmperes).

$$I(\mu\text{A}) = \frac{\text{Altura de pico (cm)} \times \text{Sensibilidad}(\mu\text{A})}{25.4 \text{ cm}}$$

POLAROGRAFIA DIFERENCIAL DE PULSOS



Polarogramas del níquel a partir de una solución 40^{-4} M de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ registrados en un rango de Potencial de -0.7 a -1.3 y a una sensibilidad de $5\mu\text{A}$.

Punto experimental.

RESULTADOS.

a) Curva de calibración

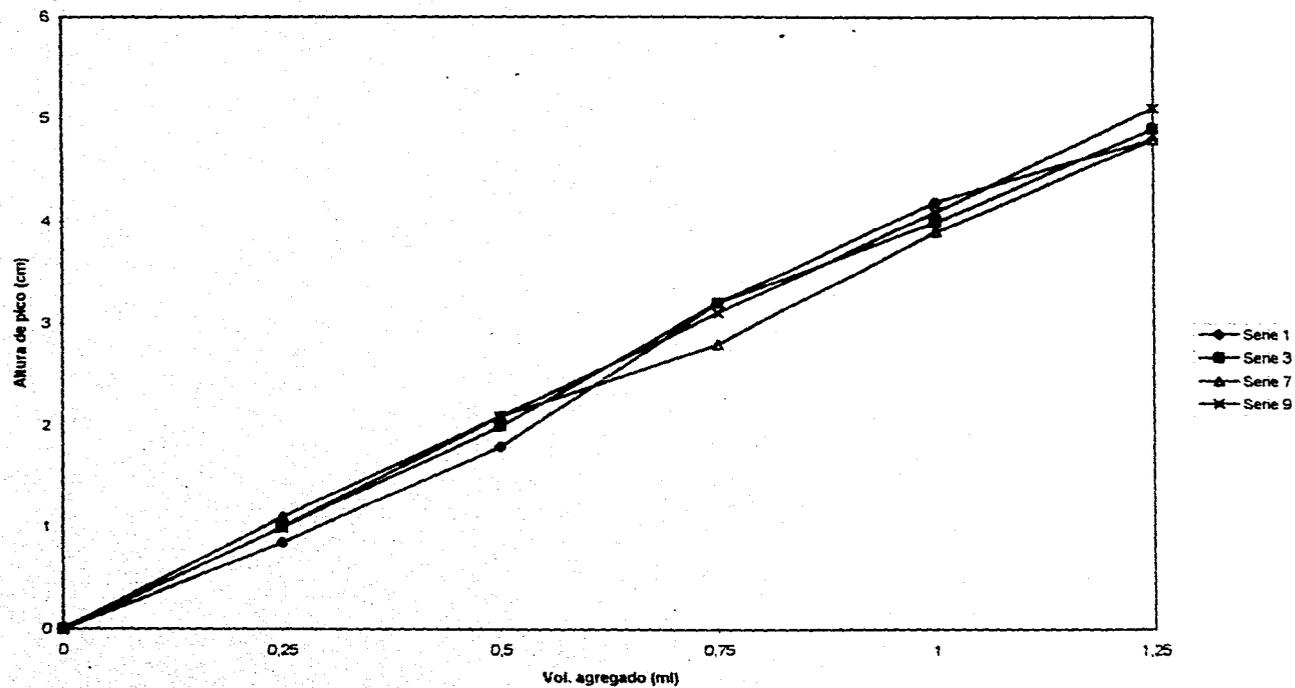
SERIE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
E(V)	-1.10	-1.08	-1.11	-1.12	-1.11	-1.10	-1.10	-1.10	-1.09	-1.10	-1.10	-1.10
pH	9.6	9.6	9.6	9.6	9.5	9.5	9.6	9.2	9.6	9.3	9.4	9.5
Vol. agregado (ml.)	A L T U R A O D E P I C (cm)											
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.25	0.85		1	0.9	1	0.85	1.1	0.95	1	0.75*	0.9	1.1
0.50	1.8	1.8	2	2	1.2*	1.65*	2.1	1.8	2.1	1.75	1.6*	2.1
0.75	3.2	3.1	3.2	2.8	2.6*	2.4*	2.8	2.7*	3.1	2.75	2.5*	3.0
1.00	4.2	3.7	4			2.9*	3.85	3.6*	4.1	3.7	3.5	4
1.25	4.8		4.9	4.6*	4*	4*	4.8	4.6*	5.1	4.7*		
R E G R E S I O N L I N E A $y = b + mx$												
b	-5.7e-2	2.8e-3	3.8e-2	3.2e-2	0	4.5e-2	8.8e-2	0	9.5e-3	-0.10	-0.20	0.06
m	4.051	3.817	9.968	3.688	3.200	3.074	3.764	3.640	4.091	3.811	3.440	3.960
r	0.995	0.998	0.999	0.987	0.987	0.998	0.998	0.999	0.999	0.999	0.998	0.999

* Datos eliminados

Datos Estadísticos del Análisis:

Vol. de solución agregado (ml)	Valor medio Altura de pico (cm)	Desviación estándar
0	0	-
0.25	0.945	0.108
0.50	1.825	0.264
0.75	2.84	0.272
1.00	3.75	0.376
1.25	4.610	0.378

CURVA DE CALIBRACION



Polarografía Diferencial de Pulsos a 5 micro Amperes de sensibilidad. Adiciones de una solución de níquel 0,0004 M al

b) EFECTO DEL VALOR DE pH

Se examinó la variación del pico de corriente en función del valor de pH para una solución 2×10^{-5} M de níquel. Las variaciones de pH en el intervalo comprendido entre valores de 7 y 11, se realizaron mediante la adición de soluciones de NaOH o HCl a la muestra que contenía al electrolito soporte y 0.50 ml de solución estándar de níquel.

EVALUACION.

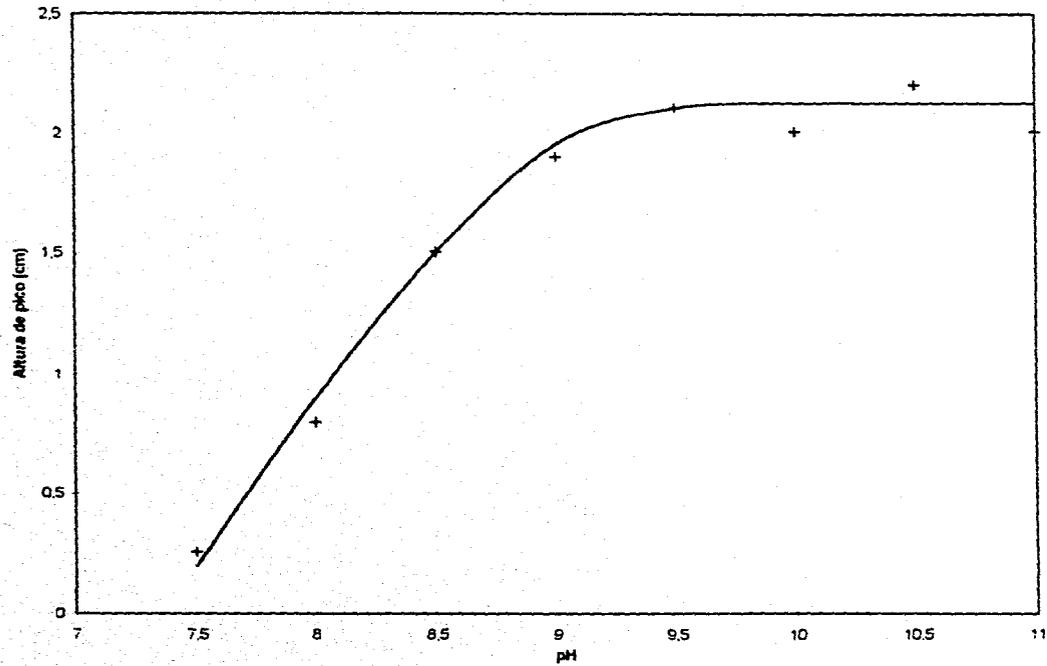
Se midieron las alturas de los picos de las ondas polarográficas correspondientes y se representaron gráficamente los valores de corriente en unidades de μA en función del pH.

Los resultados se presentan a continuación:

Efecto del pH

pH	I	
	(cm)	(μA)
7.5	0.30	0.059
8.0	0.80	0.157
8.5	1.50	0.295
9.0	1.90	0.374
9.5	2.10	0.413
10.0	2.00	0.393
10.5	2.20	0.433
11.0	2.00	0.393

EFFECTO DEL VALOR DE pH



Efecto del valor de pH sobre la señal de corriente.
Registro de 1.17 ppm de níquel en 10 ml de solución amortiguadora.

El pico de corriente muestra una marcada dependencia a la variación del pH en el rango comprendido entre un valor de 7 a 9.5 aproximadamente. Estos resultados son importantes y útiles para establecer las condiciones necesarias para obtener reproducibilidad de datos. Con base en ello y tomando en cuenta los resultados del análisis polarográfico obtenidos en el inciso anterior, se realizó el ajuste de la curva de calibración considerando únicamente la serie de disoluciones con valores de $\text{pH} \geq 9.5$.

De esta manera se obtiene:

Ajuste de curva de calibración.

$[\text{Ni}] \times 10^5$ (mol/l.)	Valor medio Altura de pico (cm)	Desviación estándar	Corriente (μA)
0	0	-	0
10	1.00	0.1020	0.19685
20	2.12	0.1345	0.41732
30	3.28	0.1704	0.64567
40	4.4	0.1781	0.86614
50	5.52	0.1414	1.08661

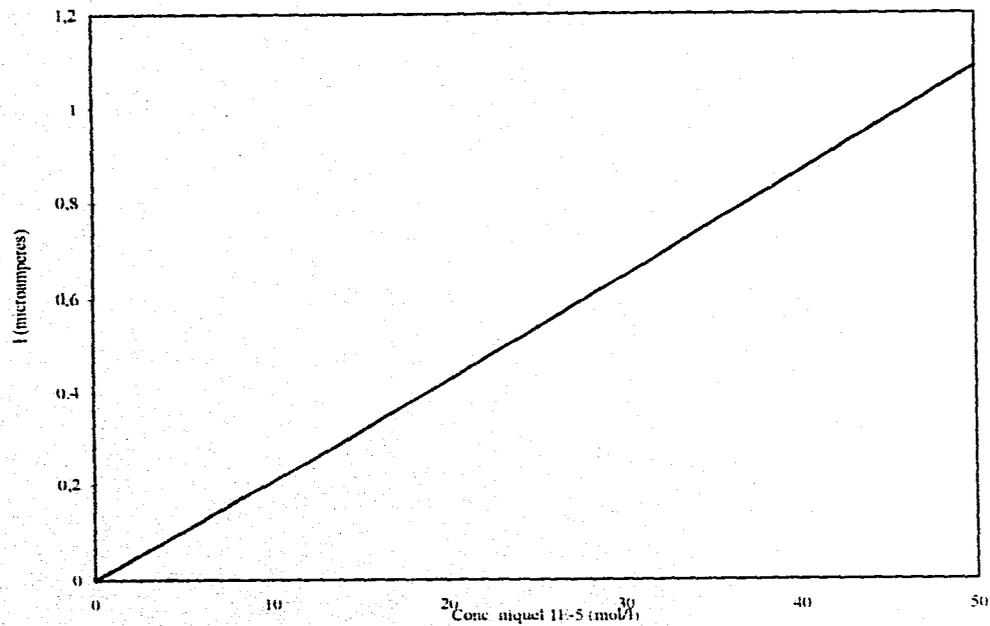
Constantes de regresión lineal:

$$\text{Constante} = -6.2857\text{E-}2$$

$$\text{Coeficiente X} = 0.1113$$

$$\text{Coeficiente de correlación} = 0.9998$$

AJUSTE CURVA DE CALIBRACION



Curva de calibración del níquel. Condiciones experimentales:
Solución amortiguadora Cloruro de amonio/Amoniaco a pH
de 9,6 y sensibilidad instrumental de 5 microamperes

INTERCAMBIO IONICO

ELIMINACION DEL NIQUEL (Ni²⁺ 5g/l)

a) Selección de la resina.

Se efectuaron experimentos de intercambio iónico con 4 tipos de resinas catiónicas tipo ácido fuerte.

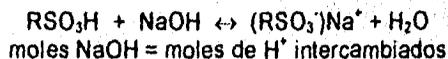
- a) Dowex 50W-X8
- b) Merck No. 4765
- c) Fisher Scientific R-231
- d) Amberlita IR-120

La selección de la resina de trabajo, fue basada principalmente en su capacidad de intercambio práctica; posteriormente se consideraron como factores importantes para el proceso de intercambio iónico en el sistema de tratamiento a: las condiciones necesarias para la restauración de la resina, el tamaño de partícula y, la facilidad de manipulación de la misma.

i) Capacidad de la Resina (Titulación con NaOH normalizada).

Pesar 1 gramo de resina en un matraz Erlenmeyer, adicionar 50 ml de agua desionizada y unas gotas de fenolftaleína, agitar y agregar porciones de 1 ml de solución NaOH (0.08N normalizada con Biftalato de Potasio). La solución debe decolorarse antes de adicionar más NaOH y el punto final se logra cuando la solución permanece rosada aún después de 15 min. de agitación.

CALCULOS .



Capacidad de la resina = mmoles H⁺ (carga de H⁺) / g. de resina utilizada.

RESULTADOS.

RESINA	DOWEX	MERCK	FS. R-231	AMBERLITA
CAPACIDAD (meq/g)	2.465	1.700	2.546	2.64

Las resinas Dowex 50W-X8, Merck No. 4765 y F.S. R-231 fueron utilizadas con buenos resultados sin tratamiento previo alguno. Por el contrario, para la resina Amberlita IR-120 no se obtuvo este tipo de respuesta. Por ello fue la única resina que recibió un ligero prelavado antes de ser utilizada, el cual fue realizado con metanol y ácido clorhídrico 0.1N.

La tabla anterior muestra que, la resina Amberlita IR-120 presenta el valor más alto de capacidad de intercambio; sin embargo, el requerir de tratamientos previos, aumenta las horas de trabajo y la cantidad de reactivos químicos necesarios para el ciclo de operación. Adicionalmente, ésta es una resina muy frágil y delicada que necesita ser manipulada cuidadosamente. Lo anterior, se ha considerado como una desventaja sobre las demás resinas para el sistema de tratamiento y por lo tanto, la Amberlita IR-120 no fue la resina seleccionada para el proceso de intercambio.

Por otra parte, las resinas Dowex 50W-X8 y F.S. R-231, presentaron resultados destacados y similares entre ellas. Con estas dos resinas, se continuó el estudio, ambas fueron sometidas a pruebas de intercambio iónico con la solución de Níquel a tratar en proceso discontinuo (proceso "batch").

- Miliequivalentes de níquel por mililitro de solución de concentración 5g/l:

$$5 \text{ g/l} = 0.08516 \text{ mol/l} = 0.08516 \text{ mmol/ml}$$

$$\text{meq} = 0.08516 \text{ mmol/ml} (2) = \underline{0.170328 \text{ meq/ml}}$$

De esta manera, es posible conocer la cantidad de níquel y de resina necesarios para el intercambio iónico.

ii) Retención del ion Ni^{2+} .

PROCEDIMIENTO.

Colocar en un vaso de precipitados 1 gramo de resina (Dowex 50W-X8 \rightarrow 2.465 meq y F.S. R-231 \rightarrow 2.546 meq) en contacto con 10 ml. de solución de níquel 5g/l (10ml níquel \Rightarrow 1.70328 meq). Esperar a que se establezca el equilibrio entre los contraiones y el intercambiador. Separar por filtración y determinar la eficiencia de intercambio.

La concentración de níquel después del intercambio iónico se determinó polarográficamente en las condiciones citadas en la sección anterior (electrolito NH_4Cl/NH_3 , $pH \geq 9.5$ agregando en este caso, volúmenes de 0.2, 0.4 y 0.6 ml de solución tratada a analizar).

Cabe mencionar que la capacidad de la resina reportada para el proceso de intercambio iónico, corresponde al valor condicional. Esto se debe a que la condición experimental de concentración a la que se produce el equilibrio no comprende el intervalo en el que los valores del coeficiente de distribución cumplen el comportamiento de linealidad.

EVALUACION.

- Constante de reparto.

$$K_D = [Ni]_{Resina} / [Ni]_{Solución}$$

Donde: $[Ni]_{Resina} = [Ni]_{Inicial} - [Ni]_{Solución}$

y $[Ni]_{Inicial}$ = Concentración inicial de la solución (mol/l).

$[Ni]_{Solución}$ = Concentración después del intercambio iónico (mol/l).

$$[Ni]_{Resina} = \frac{[Ni]_{Resina} = [meq/g. resina]}{(X mol/l) (Vol. solución tratada) (1000 mmol/mol) (2 meq/mmol) = (cantidad de resina g.)}$$

$$= meq/g. resina$$

$$[Ni]_{Solución} = [meq/ml]$$

$$[Ni]_{Solución} = XX mol/l (Vol. de solución tratada) (2 meq/mmol) = meq/ml.$$

RESULTADOS:

Resina	Vol. tratado (ml)	t reposo (hr)	(Ni) (ppm)	K _D
Dowex	10	2.0	328.69	142.02
R-231	10	2.5	406.07	113.40

Finalmente para seleccionar a la resina de trabajo, se consideraron además de su capacidad de intercambio, otras características importantes (mencionadas anteriormente) que representaron ventajas para la operación del proceso de intercambio. De esta manera, se tiene entonces que:

a) La resina Dowex 50W -X8 tiene un tamaño de partícula muy pequeño, lo que significa posibilidad de pérdida de materia y cierta dificultad de manipulación para su operación. Por otra parte y en cuanto a la concentración de ácido necesario para su regeneración, ésta resultó ser 6N de HCl.

b) La resina F.S. R-231 es de mayor tamaño de partícula que la anterior constituyendo esto una ventaja para su manejo y operación. Referente a la concentración de HCl necesaria para su regeneración, ésta puede ser 4N.

Las diferencias de capacidad de intercambio iónico no son muy distintas y, debido a las ventajas prácticas y beneficios económicos que ofrece la resina Fisher Scientific R-231, fué la resina seleccionada para establecer el sistema de tratamiento de intercambio iónico en la eliminación del níquel.

Ahora bien, los resultados de intercambio iónico en proceso intermitente ("batch") muestran que no es posible obtener una capacidad de intercambio suficiente y necesaria para alcanzar los límites de concentración permitida del ion metálico a tratar⁽¹⁾ incluso realizando 2 tratamientos continuos de las soluciones. Debido a ello, se realizó el tratamiento de intercambio iónico utilizando el proceso en columna.

⁽¹⁾ Por normatividad, el límite máximo permisible instantáneo para el níquel es de 2.5 ppm.

PROCESO EN COLUMNA

PROCEDIMIENTO.

Preparar la columna, introducir una almohadilla de fibra de vidrio o algodón hasta el fondo de ésta para que sirva como soporte de la cama de resina. Hidratar la cantidad de resina a utilizar con agua desionizada durante 5 minutos. Agregar la resina hidratada a la columna que contiene un poco de agua evitando que queden bolsas de aire atrapadas. La columna no debe cargarse mas allá de la mitad de su altura total.

Para realizar la corrida se aplicaron los siguientes valores recomendados:

PASO	FLUJO (ml/min)	CONCENTRACION	VOLUMEN
Sorción	0.3 - 0.4	0.05 - 1 N de la solución a tratar	iones equivalentes de la resina = 1/2-1/3 de solución a tratar
Regeneración	0.175 - 0.35	4 - 10 %	150-500% en exceso de la capacidad teórica de la columna
Enjuague		Agua desionizada	10 camas de volumen de agua desionizada

EVALUACION.

La concentración de níquel en la solución tratada, se determinó por medio del método polarográfico que se ha descrito en la sección anterior.

RESULTADOS.

RESINA " R-231 "

Cantidad de Resina (g)	Volumen de la cama (ml)	Vol. de solución tratada (ml)	Velocidad de flujo (ml/min)	Concentración final de níquel (ppm)
5	6.8	50	0.35	-
5	6.8	75	0.4	23

pH inicial de solución de níquel=4.3

pH final=1-2

Es evidente que, en proceso "batch" no es posible conseguir una adsorción completa, tal proceso muestra una capacidad de intercambio deficiente para producir un afluente de concentración permisible para su descarga. Para el proceso en columna, la afinidad que muestra el Ni^{2+} en la resina es muy fuerte y suficiente para lograr la eliminación del ion contaminante de interés sin alteración de las condiciones originales del sistema acuoso.

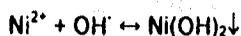
De esta manera se cumple con los límites establecidos de concentración para el níquel en las descargas residuales; sin embargo debido al mismo proceso de intercambio iónico $Ni^{2+} \leftrightarrow 2H^+$, se obtiene una disolución de características ácidas, siendo necesario incluir para tal proceso, una etapa de neutralización o ajuste del valor de pH como se muestra a continuación.

NEUTRALIZACION

El ajuste de pH usualmente se realiza con una solución NaOH, reactivo con el cual el níquel reacciona y forma el correspondiente hidróxido inestable, este precipitado es causa de serios problemas posteriores. Generalmente, un sistema de tratamiento de agua es adquirido no sólo para cumplir con requerimientos legales en caso de descarga, sino que también es común que el agua tratada pueda reutilizarse en algún otro proceso de la planta. Esto permite la posibilidad de manejar diferentes niveles de concentración de níquel en ambas corrientes de recirculación y de descarga. Por tanto, es necesario conocer el comportamiento de la disolución problema a los cambios de pH para prevenir e impedir tan indeseada reacción.

De acuerdo con la legislación, la corriente de descarga podrá contener un máximo de 2.5 ppm de níquel. No obstante, para la corriente de recirculación este valor no es estricto puesto que esta corriente no origina ningún efecto dañino ni mucho menos un desequilibrio ecológico. Por lo cual, es posible obtener en la corriente de recirculación, una concentración de níquel superior; sin embargo, la concentración para esta corriente, debe establecerse considerando que existe una concentración límite a la que esta agua es capaz de ofrecer la debida eficiencia para su servicio y no por el contrario, causar algún problema mayor. Se pretende que el agua tratada pueda recircularse hacia el mismo tanque de enjuague, por tanto, con el propósito de evaluar un rango favorable de operación para esta etapa, se analizó el comportamiento de diferentes concentraciones de níquel en la disolución.

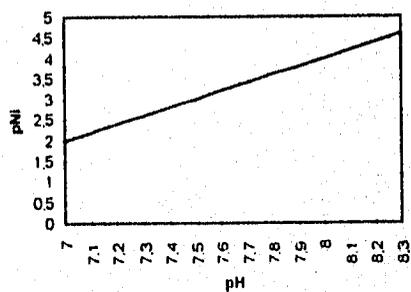
a) Diagrama de solubilidad del níquel.



$$K_s = [\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1 \times 10^{-16} \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{K_s / [\text{Ni}^{2+}]} \quad \text{pH} = 14 - \log [\text{OH}^-]$$

[Ni ²⁺] ppm	pH
2.0	8.233
2.5	8.185
20.0	7.733
50.0	7.538
100.0	7.384
200.0	7.233
300.0	7.145
400.0	7.082
500.0	7.034

DIAGRAMA DE SOLUBILIDAD



ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Según los resultados anteriores, para la corriente que contenga aproximadamente 2.5 ppm de níquel, no se tiene problema alguno ya que la reacción de precipitación puede evitarse a valores de pH menores a 8.0. Por otro lado, para la corriente de recirculación, aún considerando que pueda obtenerse un efluente con una concentración de níquel entre 100 a 500 ppm, los resultados anteriores indican que a valores de pH menores a 7.0, aparentemente no representaría grandes dificultades; sin embargo, analicemos el grado de confiabilidad con una curva de valoración:

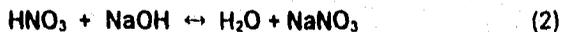
b) Valoración ácido-base.

Se realizaron valoraciones ácido-base de algunas soluciones obtenidas del proceso de intercambio iónico para identificar las condiciones menos riesgosas al efectuar el ajuste de pH. El reactivo titulante empleado fue una disolución de NaOH 0.1 N y 0.4 N.

Equilibrio del proceso de intercambio iónico:



Equilibrio de neutralización ácido-base:



Equilibrio de precipitación:



El cálculo de la valoración teórica, se trazó considerando a las muestras procedentes del proceso de intercambio iónico como soluciones ácido fuerte, de tal forma que las curvas de titulación obtenidas son del tipo ácido fuerte-base fuerte.

Muestra	Condición Experimental	
	[Ni ²⁺] ppm	pH
1	449.9	0.9
2	23	1.4
3	4.32	1.2

Para el trazo de la curva de titulación teórica, se calculó por balance estequiométrico de la ecuación (1), la concentración ácida que se tenía en la muestra. Posteriormente, se calcula por estequiometría del equilibrio ácido-base, el volumen de NaOH necesario para agotar sólo iones H_3O^+ .

CURVAS DE NEUTRALIZACION

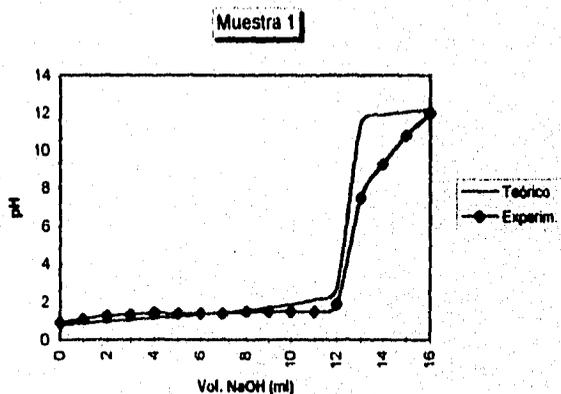
Solución 1:

Conc. final de níquel = 449.4ppm

V = 8.0ml

$[Ni^{2+}]_{eliminado} = 0.07760 mol/l$ $n_{H^+} = 0.001240 mol$

$C_{H^+} = 0.15502 mol/l$

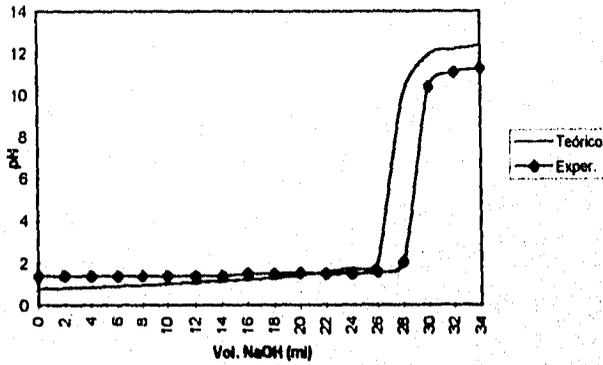


Solución 2 :

Conc. final de níquel = 23ppm V = 66ml

$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{eliminado}} = 0.08477\text{mol/l}$ $n_{\text{H}^+} = 0.01189\text{mol}$ $C_{\text{H}^+} = 0.16954\text{mol/l}$

Muestra 2



Solución 3:

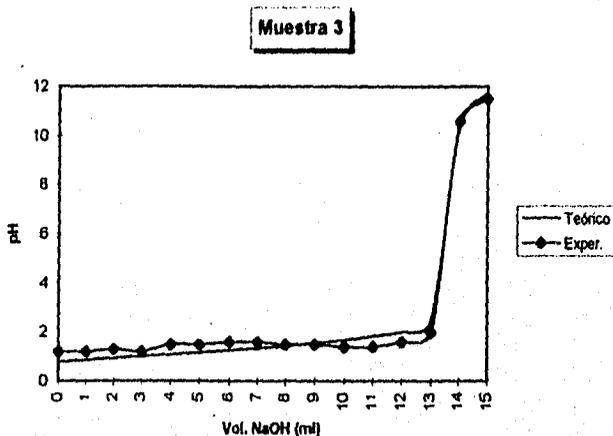
Conc. final de níquel = 4.32 ppm

V = 8.1 ml

[Ni²⁺]eliminado = 0.08509 mol/l

n_{H+} = 0.00137

C_{H+} = 0.17018 mol/l



De las gráficas anteriores, se observa que los valores teóricos y experimentales no coinciden. Esto puede deberse a varias causas. Posiblemente, la primera de ellas es que la curva de valoración teórica fue trazada en condición de idealidad. Esta condición no existe en nuestras soluciones debido a la presencia de otras especies que modifican la fuerza iónica de la solución y por tanto, se produce cierta desviación en los resultados obtenidos. Por otra parte, también se tiene que, a medida que se va adicionando solución alcalina e ir consumiendo iones H₃O⁺ y modificar por tanto las condiciones del sistema, los iones de Ni²⁺ presentes se transforman en estructuras más complejas de la especie, lo cual provoca una cinética de reacción más lenta que a su vez ocasiona el error en los datos experimentales. Esta probabilidad de error, incrementa al tratarse de

soluciones con mayor concentración de níquel puesto que a medida que el ion H_3O^+ se va agotando, el equilibrio (3) tiende a producirse. Debido a ésto, se considera pertinente, que la corriente de recirculación, contenga cantidades pequeñas de níquel para evitar el riesgo de obtener un producto de la reacción de precipitación.

TABLA DE RESULTADOS:

Sol. No.	$[Ni^{2+}]$	C_{H_2}	pH		V_{NaOH} para		% error
			$T_{eq.}$	$T_{exp.}$	$T_{eq.}$	$P.E_{Exp.}$	
1	449.4	0.15501	0.896	0.9	12.43	13.6	10.65
2	23.00	0.16954	0.854	1.4	27.97	29.0	3.66
3	4.32	0.17018	0.852	1.2	13.78	13.8	0.145

DISEÑO DE EQUIPO

En esta sección, se presenta el cálculo de una unidad de intercambio iónico para el sistema de tratamiento del agua residual que contiene níquel a una concentración aproximada de 5g/l. El sistema de tratamiento propuesto se calcula para cumplir los límites permisibles para su descarga exigidas por la regulación del estado sobre calidad del agua. Es decir, deberá producirse un efluente con una concentración máxima de níquel de 2.5 ppm y a un valor de pH entre 6 a 9.

El níquel será tratado con la resina catiónica fuertemente ácida R-231 Fisher Scientific, que cuenta con las siguientes propiedades:

Capacidad de operación: 2.543 meq/gr.

Intervalo de pH: 0 -14.

Densidad: 422 g/l.

Contenido de humedad: 53.9%.

Valores recomendados para resina fuertemente ácida⁽¹⁷⁾.

FLUJO (gpm/ft ²)	PROFUNDIDAD DE LA CAMA (in)	TEMP. DE OPERACION (°C)	CAPACIDAD UTILIZABLE (meq/ml)	REGENERANTE POR ft ³
7-12 (máximo)	24 - 30	120	0.8 - 1.5 0.5 - 0.9	5 - 15 lb de NaCl 2 -12 lb de H ₂ SO ₄ 66°Be
1-2 (mínimo)			0.7 1.4	5 - 30 lb HCl 20°Be

Condiciones iniciales:

Níquel: $5\text{g/l} = 0.170328\text{ eq/l} = 8516.43\text{ ppm como CaCO}_3$.

Condiciones finales:

Níquel: $2.5\text{ ppm} = 8.516\text{ E-5 meq/l} = 4.26\text{ ppm CaCO}_3$

Requerimiento de níquel eliminado: $8512.17\text{ ppm como CaCO}_3$

Condiciones de operación:

Temperatura: menor a 30°C

Cama mínima de la resina: $2.5\text{ ft} = 76\text{ cm}$.

Cámara de expansión: 50%

a) Volumen máximo de agua a tratarse por ciclo:

$$\frac{1.87\text{eq/l Resina}}{0.170243\text{eq/l Agua}} = 10.98\text{ lts agua/lts resina} = 82.10\text{ gal/ft}^3$$

b) Volumen de resina necesaria:

Volumen de agua a tratar = $5000\text{ lts} = 1320\text{ gal}$

Iones intercambiables:

Debido a que el contaminante principal en el agua es el níquel adquirido por el enjuague, no se determinará el total de los demás cationes. Por lo tanto:

Cationes totales: C.T. = $5000 = 8516.43\text{ ppm como CaCO}_3 = 498.037\text{ gr/gal}$

T.C. = $1320\text{ gal} (498.037\text{ gr/gal}) = 657.409\text{ Kgr}$

Capacidad de la resina = $(1.87\text{ meq/ml})(21.8\text{ kg/ft}^3\text{ como CaCO}_3) = 40.81\text{ Kg/ft}^3$

Volumen de resina necesaria = $657.409\text{ kg} / 40.81\text{ kg/ft}^3 = 16.108\text{ ft}^3\text{ de resina}$.

c) Area del intercambiador iónico:

Utilizando el valor mínimo de cama de la resina 2.5 ft, se tiene:

$$A = 16.108 \text{ ft}^3 / 2.5 \text{ ft} = 6.443 \text{ ft}^2$$

$$\varnothing^2 = 4A/\pi \rightarrow \varnothing = 2.86 \text{ ft}$$

$$\varnothing_{\text{comercial}} = 3 \text{ ft} \rightarrow \text{Area} = 7.07 \text{ ft}^2$$

$$\text{Cantidad de resina total} = 7.07 \text{ ft}^2 (2.5 \text{ ft}) = 17.675 \text{ ft}^3$$

$$\text{Capacidad de la resina total} = 17.67 \text{ ft}^3 (40.81 \text{ Kgr/ft}^3) = 721.31 \text{ Kgr.}$$

$$\text{Cámara de expansión} = 17.675 \text{ ft}^3 \times 0.50 = 8.837$$

$$\text{Volumen total de la unidad} = 8.837 + 17.675 = 26.512 \text{ ft}^3$$

d) Altura de la unidad:

$$\text{Volumen total/Área transversal} = 26.512 \text{ ft}^3 / 7.07 \text{ ft}^2 = 3.75 \text{ ft}$$

e) Regeneración:

Recomendado: 5-30 lb HCl 22°Be.

$$6 \text{ lb/ft}^3 (17.675 \text{ ft}^3) = 106.05 \text{ lbHCl necesarios}$$

$$721.31 \text{ Kgr Kgr./} 0.498 \text{ Kgr/gal} = 1448.3 \text{ gal}$$

$$106.05 \text{ lbHCl}/1448.3 \text{ gal} = 0.073 \text{ lb/gal} = 73.22 \text{ lb}/1000\text{gal.}$$

Agua para la regeneración:

i) Retrolavado:

Flujo recomendado: 6 gpm/ft²

$$6 \text{ gpm/ft}^2 (7.07 \text{ ft}^2) = 42.42 \text{ gpm}$$

ii) Introducción de lb HCl:

HCl al 10% contiene 0.8721 lb HCl/gal

HCl 22°Be contiene 3.65 lb HCl/gal. Por lo tanto:

lbHCl / lb/gal HCl : $a = 106.05 \text{ lb} / 0.8721 \text{ lb/gal} = 121.6 \text{ gal de HCl 4N.}$

$b = 106.05 \text{ lb} / 3.65 \text{ lbHCl/gal} = 29.05 \text{ gal}$

Dilución = a-b = 92.54 gal

Velocidad de regeneración recomendada: 0.4 - 0.6 gal/min/ft³

Inyección a 0.5 gal/min/ft²

$0.5(17.675) = 8.837 \text{ gal/min.}$

Tiempo de regeneración :

$121.6 \text{ gal} / 8.837 \text{ gpm} = 13.76 \text{ min}$

Flujo de dilución = 92.54 gal / 13.76 min = 6.72 gpm

Flujo de HCl = 29.05 gal / 13.76 = 2.11 gpm

iv) Enjuague:

Flujo recomendado = 5-6 gpm/ft²

$6 \text{ gpm/ft}^2 (7.07 \text{ ft}^2) = 42.42 \text{ gpm}$

Volumen total usual = 25 - 75 gal/ft³

$17.675 \text{ ft}^3 (25 \text{ gal/ft}^3) = 441.90 \text{ gal}$

$441.90 \text{ gal} / 42.42 \text{ gpm} = 10.41 \text{ min.}$

RESUMEN DE RESULTADOS

OPERACION	FLUJO (gpm)	TIEMPO (min)	VOLUMEN (gal)
Retrolavado	42.42	10	424.2
Introducción de HCl	6.72	14	92.46
Enjuague	42.42	11	441.6

NEUTRALIZACION

Se propone utilizar para esta etapa una solución de NaOH al 20%.

Volumen a tratar = 5m^3

Concentración de níquel = 2.5ppm → Precipitación del ion hidróxido = 8.233

$[\text{Ni}^{2+}]$ intercambiado = 0.08513mol/l

$n_{\text{H}^+} = 851.30\text{moles}$

$C_{\text{H}^+} = 0.17026$

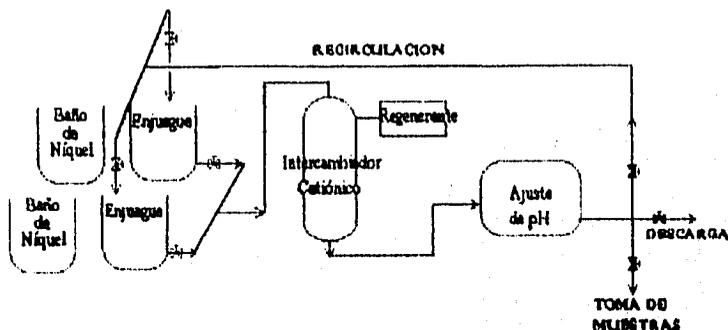
$l = 0.17036$

$f = 0.82554$

pH	Vol NaOH (lts).
6.0	139.38
6.5	139.45
7.0	139.52

De esta manera el sistema de tratamiento de intercambio iónico propuesto puede describirse como sigue:

DIAGRAMA DEL SISTEMA DE INTERCAMBIO IONICO DEL NIQUEL



Dado que se cuenta con dos sistemas semejantes para agua de enjuague de las piezas provenientes del recubrimiento de níquel, el sistema de tratamiento propuesto operará para ambos pero por separado debido a la carga hidráulica que representaría tratar ambas corrientes juntas, de tal modo que:

Por cada ciclo de operación, el agua de enjuague de níquel (5m^3) será suministrada por la parte superior del intercambiador iónico atravesando el lecho de resina catiónica fuertemente ácida a un flujo regulado de 7 l/min . Mediante el proceso de intercambio iónico producido, los iones de Ni^{2+} serán eliminados para obtener una corriente con un contenido aproximado de 2.5 ppm de níquel y de características ácidas, pasando por consiguiente, a un tanque equipado con un pH-metro controlador, una válvula o bomba de dosificación automática y equipo de agitación para su neutralización o ajuste de pH con NaOH al 20% . Este efluente resultante podrá utilizarse recirculándolo al tanque de enjuague.

La resina deberá regenerarse para su próxima reutilización; primeramente se efectúa un retrolavado -enjuague ascendente con agua desmineralizada- con el objeto de dilatar la cama de la resina y eliminar de esta forma, si las hay, sustancias sólidas en suspensión; inmediatamente después se hace pasar a la solución ácida regenerante de HCl diluida aproximadamente al 14%. Finalmente para eliminar el exceso de ácido en la resina, se enjuaga pasando a flujo descendente agua natural. Esta agua puede mandarse a la etapa de ajuste de pH antes de reutilizarse o desecharse.

EVALUACION ECONOMICA

El estudio económico que a continuación se presenta, se realizó con el único propósito de percibir el grado de financiamiento requerido para el sistema de tratamiento propuesto.

Debido a que en el presente trabajo no se efectúa comparación entre dos sistemas diferentes, nos limitaremos a proporcionar datos sobre el costo del la resina, el equipo desmineralizador y los agentes químicos requeridos. El método de evaluación cuenta con una exactitud del $\pm 30\%$ y se presenta al mes de octubre de 1996.

PRESUPUESTO DE INVERSIÓN

Esta tabulación ya incluye el 15% de I.V.A.

Equipo:	\$
Equipo desmineralizador automático. Unidad catiónica de fibra de vidrio reforzado con terminado polimerizado de 3 ft de diam. X 3.41 ft de parte recta; equipada por medio de una válvula automática tipo multi compuertos de respuesta eléctrica para efectuar los ciclos de regeneración de las resinas y, por un Medidor Controlador de Volumen. El precio, incluye adquisición del equipo, instalación, puesta en operación y un año de garantía contra defectos de fabricación.	65,520.00
Resina. 16.10 ft ³ de resina Catiónica fuertemente ácida Romh & Hass R-120	1,224.05
Tanque para neutralizar corrientes acidas vertical con capacidad de 10m ³ , de acero al carbón	7,562.50
Medidor de pH Hanna HI Model 8519	2,801.80

Total = 77,108.30

COSTOS DIRECTOS:

Adquisición, Instalación, Instrumentación y sistema de control del equipo:	\$ 77,108.30
Instalación de tubería (12%)	\$ 9,253.00
Instalación eléctrica (8%)	\$ 6,168.60

COSTOS INDIRECTOS

Ingeniería y Supervisión (15%)	\$ 11,566.25
Imprevistos y contingencias (10%)	\$ 7,710.83

Inversión total = \$ 112,048.61

COSTOS DE OPERACION

Tratamiento de intercambio iónico.

Producción de Níquel:

5g/l(5000l/15días)(365 días/año) = 608.33 Kg/año.

Costos por cada Kilogramo:

Reactivo	Costo unitario	Consumo	\$/Kg
HCl (36%)	6.05\$/lt	4.12 lt	24.96
H ₂ O natural	2 \$/m ³	80.74 lt	0.16
H ₂ O desionizada	20\$/m ³	64.14 lt	1.28

Total = 26.40 \$/Kg

Enjuague niquelado: 26.40 \$/Kg (608.33 Kg/año) = 16,060.81 \$/año

Tratamiento de neutralización:

Producción de ácidos: 755.2 kg/año

Costos por cada Kilogramo:

Reactivo	\$unitario	Consumo	\$/Kg
NaOH (50%)	5.3\$/l	1.8 lt	9.5300
H ₂ O	2.0\$/m ³	2.7 lt	0.0054

Total = 9.5354 \$/Kg

Neutralización = 755.20 (9.5354) = 7,201.13 \$/año

TOTAL= 23,262.00 \$/año

GASTOS ANUALES DE OPERACION

Depreciación: (5% de inversión) = \$ 5,602.50

Mantenimiento (2% de inversión) = \$ 2,241.00

Mano obra (10% de inversión) = 11,204.90

Total = \$ 19,048.4

Costo total anual de operación = \$ 42,310.40

FUENTES DE INFORMACION:

- BAKER, S.A.
 - COSMOS S.A de C.V.
 - CAUDA S.A. de C.V.
 - DIALQUIMEX, S.A. de C.V. WATER QUALITY.
 - SECRETARIA DE FINANZAS. Tesoreria Ciudad de México.
-

V) CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

CONCLUSIONES

- La polarografía, es un método confiable y preciso para el análisis de níquel en aguas; su manejo es sencillo y es un método rápido en el que la muestra no necesita de pretratamientos; una buena reproducibilidad de datos en el análisis requiere principalmente de un control en el pH del electrolito soporte y de la pureza de los reactivos involucrados para el análisis.
 - El proceso de intercambio iónico elimina al constituyente contaminante de interés con un favorable rendimiento que ofrece garantías para el cumplimiento de los requerimientos establecidos por la legislación.
 - Comparado con otros métodos de tratamiento de efluentes contaminados con sales metálicas -evaporación, ósmosis inversa, electrodiálisis y tratamiento químico-, el intercambio iónico es una operación rápida y eficiente que no requiere de tratamientos auxiliares previos, lo cual disminuye los costos de operación.
 - El sistema de intercambio iónico, permite producir un efluente de condiciones adecuadas para su disposición como agua de reuso. Esto significa la reutilización de importantes cantidades de agua y la correspondiente retribución económica para la industria usuaria protegiendo además de manera importante al medio ambiente lo que representa el beneficio económico de la población.
 - La recuperación y reutilización tanto del agua, como de las sales de níquel y hasta del reactivo del proceso de tratamiento amortizaría el gasto del mantenimiento e instalación del sistema de tratamiento.
 - La reutilización del agua tratada, disminuiría en gran parte el desperdicio de agua y los efectos dañinos a los sistemas de drenaje, plantas depuradoras.
-

- La empresa usuaria podría reutilizar el efluente tratado a una concentración de níquel mayor que la exigida para la corriente de descarga, tal hecho puede ser un factor más que aminore los costos operativos.

- La escasez de recursos técnicos y económicos en nuestro país limita la adquisición de tecnología avanzada -principalmente para la pequeña industria-, sin embargo es posible seleccionar procesos menos costosos que resultan ser eficientes para el tratamiento de los desechos industriales.

RECOMENDACIONES

- Para que el sistema de tratamiento opere adecuadamente es necesario que el agua tratada no contenga cantidades sustanciales de otras impurezas que puedan afectar directamente la aplicación del proceso por lo que es necesario:

a) Realizar un análisis cuidadoso del agua de abastecimiento.

b) Evitar la contaminación de disoluciones previas en el proceso de recubrimiento metálico contando con sistemas de enjuagues eficientes.

c) Contar con monitoreos sencillos que indiquen las fluctuaciones de la composición contaminante en el agua para definir oportunamente los ciclos de tratamiento del agua.

- Con el sistema de intercambio iónico es posible recuperar las sales de níquel del sistema por lo que se recomienda contar con el equipo adicional para que sean regresadas al baño original como compensación de las pérdidas inevitables sufridas en el baño.

- Examinar la operación individual del baño de níquel para determinar si es posible modificar su composición en concentración de níquel para conseguir una producción de desechos menor, con lo que se obtendría un ahorro importante por consumo de sales de níquel en el baño y por ahorro en el sistema de tratamiento.

- Procurar perder la menor cantidad posible de solución de recubrimiento.

VI) BIBLIOGRAFIA.

- METCALF AND EDDY, Inc.
"Wastewater Engineering Treatment, Disposal and Reuse".
3th edition. Mc Graw-Hill Publishing Company, 1991.

 - T. R. DICKSON.
"Química Enfoque Ecológico".
Limusa México, 1980.

 - NELSON L. NEMEROW.
"Aguas residuales Industriales. Teoría, Aplicaciones y Tratamientos."
H. Blume. 1977.

 - FERNANDO BURRIEL MARTI / FELIPE LUCENA CONDE / SIRO ARRIBAS
JIMENO.
"Química Analítica Cualitativa".
10th edición. Paraninfo, S.A. Madrid 1981.

 - E. C. FOULKES.
"Biological Effects of Heavy Metals Volume II"
Metal Carcinogenesis.
CRC Press, 1990.

 - A. KENNETH GRAHAM, H.L. PINKERTON.
"Electroplating Engineering Handbook."
Book Division Reinhold Publishing Corporation, New York, 1955.

 - LAURENCE J. DURNEY
"Electroplating Engineering Handbook."
4th Edition. Van Nostrand Reinhold, New York, 1984.

 - ROBERT A. CORBITT.
"Standard Handbook of Environmental Engineering".
Mc Graw-Hill; Inc., 1989.
-

-
- J. K. DENNIS - T. E. SUCH
"Nickel and Chromium Plating"
Butterworths and Co. (publisher Ltd, 1986).
- WOLFGANG RIEDEL.
"Electroless Nickel Plating."
ASM International and Finishing Publications, 1991.
- TOM RIELEY AND ARTHUR WATSON.
"Polarography and other Voltametric Methods".
John Wiley and Sons, 1987.
- A.M. BOND.
"Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry."
New York: Dekker, 1980.
- V. ALMAGRO HUERTAS.
"Polarografía."
Madrid: Alhambra 1971.
- CECIL L. WILSON AND DAVID W. WILSON
"Comprehensive Analytical Chemistry". Vol.IIB.
Physical Separations Methods.
Elsevier Publishing Company, 1968.
- PAUL R. HADDAD AND PETER E. JACKSON.
"Journal of Chromatography library - Vol.46. Ion Chromatography."
Principles and Applications.
Elsevier, 1990.
- SAMUEL B. APPLEBAUM.
"Desmineralization by Ion Exchange."
In Water Treatment and Chemical processing of Other Liquids.
Academic Press. New York and London, 1968.
-

- F. C. NACHOD AND JACK SCHUBERT.
"Ion Exchange Tecnology."
Academic Press. Inc. Publishers, New York, 1956.

- JAMES M. MONTGOMERY.
"Water Treatment, Principles and dising."
John Wiley and Sons, 1985.

- GASTON CHARLOT.
"Curso de Química Análitica General."
Tomo I Soluciones acuosas y no acuosas
Toray Masson, S.A., 1980.

- MAGDALENE MACHTINGER / ROBERT ROSSET.
"Curso de Química Análitica General."
Tomo III Equilibrio en medio homogéneo. Equilibrios heterogéneos.
Separaciones.
Toray Masson, S.A., 1980.
