

.19
29



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

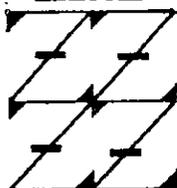
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

PROCESOS PARA LA ESTABILIZACION DE
RESIDUOS PELIGROSOS INDUSTRIALES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A N :
SALVADOR GONZALEZ TREJO
ROLANDO GARCIA ALVAREZ

UNAM
FES
ZARAGOZA



LO HUMANO EJE
DE NUESTRA REFLEXIÓN

DIRECTOR DE TESIS: ING. GONZALO RAFAEL COELLO GARCIA.

MEXICO, D. F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

267686 1998



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**JEFATURA DE CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA**

OFICIO: FESZ/JCIQ/0020/98

ASUNTO: Asignación de Jurado

**C. SALVADOR GONZALEZ TREJO
ROLANDO GARCIA ALVAREZ
Presente**

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el Examen Profesional, le comunico que la Jefatura a mi cargo ha propuesto la siguiente designación:

Presidente: *I.Q. Raúl Ramón Mora Hernández*
Vocal: *I.Q. Gonzalo Rafael Coello García*
Secretario: *I.Q. José Benjamín Rangel Granados*
Suplente: *I.Q. Andrés Aquino Canchola*
Suplente: *I.Q. Gabriel Cruz Zepeda*

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
México, D.F., 2 de Junio de 1998

EL JEFE DE LA CARRERA

I.Q. Magín Enrique Juárez Villar

Irm

INDICE

Resumen.....	1
Introducción.....	2
Capítulo 1.	
Generalidades.....	4
1.1. Definición de Residuos Peligrosos.....	5
1.2. Clasificación de los Residuos Peligrosos.....	11
1.2.1. Definición de Residuos Industriales.....	12

Capítulo 2.

EL SECTOR INDUSTRIAL Y LA GENERACIÓN DE RESIDUOS PELIGROSOS

2.1. Panorama de la Industria en México.....	13
2.2. Estructura actual del sector Industrial.....	14
2.3. Panorama y Situación Mundial de los Residuos Peligrosos.....	15

Capítulo 3.

SISTEMA LEGAL EN MEXICO

3.1. Legislación Ambiental.....	19
3.2. Normas Oficiales Mexicanas Sobre Residuos Peligrosos.....	21
3.3. Nomenclatura actual de las Normas Oficiales Mexicanas.....	22

Capítulo 4.

PROCESOS FISICO-QUIMICOS PARA LA ESTABILIZACION DE RESIDUOS PELIGROSOS INDUSTRIALES

4.1. PRECIPITACION QUIMICA	
4.1.1. Aplicación a los residuos peligrosos.....	24

4.1.2. Descripción del proceso.....	24
4.1.2.1. Precipitación de hidróxidos.....	26
4.1.2.2. Precipitación de sulfuros.....	26
4.1.2.3. Precipitación de carbonatos.....	28
4.1.2.4. Precipitación por borohidruro de sodio.....	28
4.1.2.5. Cementación.....	29
4.1.2.6. Otros procesos de precipitación.....	29
4.1.3. Consideraciones de diseño.....	29
4.1.3.1. Segregación del residuo y preparamiento.....	30
4.1.3.2. Pruebas de jarras.....	30
4.1.3.3. Cal vs. Sosa cáustica.....	30
4.1.3.4. Calor de reacción.....	31
4.1.3.5. Precipitación de complejos metálicos.....	32
4.1.4. Coagulación y floculación.....	32
4.2. NEUTRALIZACION	
4.2.1. Principios de operación.....	36
4.2.2. Equipo.....	37
4.2.3. Aplicaciones.....	38
4.3. HIDROLISIS	
4.3.1. Principios de la hidrólisis.....	40
4.3.2. Aplicaciones para el tratamiento de residuos.....	41
4.4. FOTOLISIS	
4.4.1. Principios fotoquímicos.....	42
4.4.2. Definiciones y reglas.....	42
4.4.3. Fotólisis combinada con otros procesos de disposición.....	43
4.5. OXIDACION Y REDUCCION QUIMICA	
4.5.1. Principios de oxidación-reducción.....	45
4.5.2. Oxidación.....	45

4.5.3. Reducción.....	46
4.5.4. Procesos de oxidación-reducción.....	47
4.5.5. Reactivos oxidantes.....	47
4.5.5.1. Hipoclorito de sodio.....	47
4.5.5.2. Peróxido de hidrógeno.....	47
4.5.5.3. Hipoclorito de calcio.....	48
4.5.5.4. Permangato de potasio.....	48
4.5.5.5. Ozono.....	49
4.5.6. Reactivos de reducción.....	50
4.5.6.1. Bióxido de azufre.....	50
4.5.6.2. Borohidruro de sodio.....	50
4.5.7. Potencial para el tratamiento de residuos.....	51
4.6. DESHALOGENACION	
4.6.1. Aplicaciones generales de la tecnología.....	52
4.6.2. Deshalogenación comercial de los compuestos halo-aromáticos.....	52
4.6.3. Técnicas experimentales de deshalogenación para compuestos halo-aromáticos.....	53
4.6.4. Compuestos Polietilenglicoles Alcalinos (APEG).....	54
4.6.5. Técnicas innovativas de deshalogenación.....	55
4.6.6. Deshalogenación de los compuestos halo-alifáticos.....	55
4.7. OZONACION	
4.7.1. Generalidades.....	56
4.7.2. Aplicaciones del ozono al agua residual y aire.....	57
4.7.3. Aplicaciones industriales y a residuos peligrosos.....	57
4.7.4. Reacciones orgánicas e inorgánicas.....	57
4.7.5. Equipo.....	58
4.7.6. Requerimientos de energía para la producción y concentración de ozono.....	59
4.7.7. Inyección de ozono y sistemas mezcladores.....	59
4.7.8. Consideraciones de seguridad.....	59

4.7.9. Ventajas y Desventajas.....	60
4.7.10 Consideraciones de diseño.....	60
4.7.11 Monitoreo y control.....	61
4.7.12 Efectos Ambientales.....	61
4.8. ESTABILIZACION / SOLIDIFICACION	
4.8.1. Clasificación de los procesos de estabilización/ solidificación.....	63
4.8.1.1. Procesos basados en cementación.....	63
4.8.1.2. Procesos basados en cal.....	64
4.8.2. Caracterización de las tecnologías.....	64
4.8.2.1. Aglutinantes.....	64
4.8.2.2. Mecanismos de aglutamiento.....	64
4.8.3 Ventajas y Desventajas.....	68
4.8.4. Aplicaciones del proceso.....	68
4.8.5. Tipos de proceso.....	69
4.8.5.1. Proceso en tambor.....	69
4.8.5.2. Procesos de planta.....	69
4.8.5.3. Procesos de planta móvil.....	69
4.8.5.4. Procesos in-situ.....	69
4.8.6. Evaluación del funcionamiento de la tecnología estabilización/solidificación.....	69
4.8.7. Factores que afectan la selección y el funcionamiento de las tecnología de estabilización/solidificación.....	70
4.8.7.1. Objetivos del tratamiento.....	70
4.8.7.2. Características del residuo.....	71
4.8.7.3. Tipos y requerimientos del proceso.....	72
4.9. INTERCAMBIO IONICO	
4.9.1. Generalidades.....	73
4.9.2. Tipos de intercambiadores.....	74
4.9.3. Aplicaciones.....	76

4.9.4. Equipo.....77

Capitulo 5.

**EVALUACION DE LAS TECNOLOGIAS QUE EMPLEAN PROCESOS
FISICOQUIMICOS PARA EL TRATAMIENTO DE RESIDUOS PELIGROSOS
INDUSTRIALES.....78**

Conclusiones.....86

Bibliografia.....87

RESUMEN

En los últimos años la generación y el volumen de los residuos peligrosos se ha incrementado notablemente, lo anterior debido en gran parte al crecimiento acelerado de las industrias, que cada vez más generan cantidades considerables de subproductos y desechos que resultan de sus diferentes procesos, mismos que en muchas ocasiones debido a su composición y características se vuelven difíciles de manejar ya que no pueden ser liberados de manera directa al drenaje o a corrientes de agua por su grado de peligrosidad, es decir atenta contra el equilibrio ecológico. Aunado a lo anterior se encuentra la falta de infraestructura para su disposición final y más aun el burocratismo en los tramites que imponen las autoridades para su disposición final.

De lo anterior que en este trabajo se presente una evaluación de los diferentes procesos fisico-químicos que se pueden emplear para la estabilización de residuos industriales peligrosos así como también se hace referencia a las tecnologías disponibles para el tratamiento de los mismos, cada una de ellas se encuentra basada en los procesos aquí descritos.

Debido a que el trabajo esta basado en procesos fisico-químicos. El primer capítulo contiene la definición y clasificación de los residuos peligrosos con la finalidad de identificar solo a los residuos industriales.

En el capítulo segundo se da un panorama de la industria en México y su estructura actual, en este capítulo se establece la importancia relativa que presenta la aportación del sector industrial al Producto Interno Bruto, como un parámetro de referencia al crecimiento de la misma.

El tercer capítulo menciona la estructura del Sistema Legal con respecto a la Legislación Ambiental en México.

En el capítulo cuatro se describen las metodologías que emplean procesos fisico-químicos para el tratamiento de subproductos y desechos industriales considerados como peligrosos.

Las metodologías basadas en procesos fisico-químicos se evalúan en el quinto capítulo, para que sirvan como referencia en la elección de una serie de tratamientos para la estabilización del residuo y así mismo se encuentra una tabla en donde se menciona algunos residuos y su forma de tratamiento.

INTRODUCCION

Debido a la gran cantidad de residuos peligrosos generados y al mal manejo de estos es conveniente establecer procesos que permitan minimizar las cantidades generadas, tanto en los procesos de producción como en la disposición final de los mismos, para poder mantener un equilibrio ecológico estable ya que la problemática ambiental que generan a aumentado considerablemente en los últimos años.

Abordar la problemática de los residuos industriales peligrosos significa en el fondo examinar procesos, productos, tecnologías, insumos, diseños y administración de calidad en las empresas.

La industria utiliza materias primas para obtener productos finales con valores de mercado positivos, mediante procesos que básicamente separan, transforman y purifican los insumos. Durante los procesos industriales se presentan salidas intermedias en forma de residuos, que tienen características corrosivas, reactivas, explosivas, tóxicas o inflamables (CRETI). Estos, se consideran incluidos en la clasificación de residuos industriales peligrosos.

La generación y disposición final de residuos peligrosos de origen industrial, ha sido motivo de preocupación de las autoridades ambientales de todos los países. En México, aunque ya se había previsto este renglón, no se le prestó la atención debida a causa de lo escaso y esporádico de residuos con esta categoría.

La industria a partir de la segunda mitad de este siglo, la expansión demográfica y las actividades productivas que las sustentan han demostrado su incapacidad para integrarse, con el mismo nivel de equilibrio, al conjunto de elementos que contienen la flora y la fauna en la tierra. Ya se han generado serias modificaciones en la biosfera, que implican riesgos en la vida misma. En escala mundial, los peligros son múltiples y corresponden también a varias causas que hay que atender.

La generación de residuos industriales no es la única fuente principal de los residuos peligrosos, ya que también se generan en los residuos agroquímicos, en los residuos hospitalarios y en los mineros, siendo su grado de peligrosidad muy variado. En el presente trabajo solo se hablara de los residuos peligrosos industriales.

El problema de los residuos peligrosos, se ha convertido finalmente en un serio problema de orden social, político y cultural, este problema no puede resolverse con las disposiciones finales corrientes, de depositar los residuos peligrosos en terrenos a cielo abierto por el alto riesgo de estos. Las prescripciones legales para la depuración de aguas y del aire impiden que se use esta disposición final, y quien lo sigue realizando es de manera clandestina.

Esto debe evitarse totalmente ya que el agua de lluvia favorece al proceso de lixiviado que se filtra a través de los residuos peligrosos mal dispuestos, contaminando el manto freático lo que constituye además una seria amenaza para la salud pública.

En nuestro país, por ejemplo, en varios casos los daños ocasionados por los deficientes sistemas de manejo, tratamiento y disposición final de los residuos se han convertido en graves problemas ambientales, ya sea por ser causantes directos de contaminación al suelo o a la atmósfera o por que han ocasionado contaminación de fuentes superficiales o subterráneas de agua potable.

Considerando que los residuos peligrosos industriales en cualquier estado físico por sus características corrosivas, reactivas, explosivas, tóxicas e inflamables, representan un peligro para el equilibrio ecológico, es necesario darles un buen manejo y considerando que las tecnologías que se encuentran disponibles para el tratamiento de estos, están basados en procesos de tipo físico-químicos, biológicos y térmicos. Las metodologías que emplean tratamientos físico-químicos se presentan en este trabajo.

Capítulo 1

GENERALIDADES

La industria reviste una enorme importancia para México. Ha sido en gran medida la impulsora de la urbanización del país, ha favorecido el surgimiento de un sector de servicios que ha consolidado a las metrópolis y ciudades medias, y en la actualidad representa uno de los principales elementos dinamizadores del desarrollo. No obstante, ello le exige superar sus límites y responder a los nuevos retos que le plantea la apertura externa y el nuevo contexto internacional, así como las demandas de la sociedad por un ambiente y una economía sanos, capaces de sostener niveles de bienestar creciente.

La industria utiliza materias primas, energía, capital y trabajo humano para generar bienes socialmente deseables, pero también, sus procesos productivos arrojan al ambiente subproductos indeseables para los cuales, generalmente, no hay precios positivos ni mercados. Entre ellos están las emisiones de contaminantes a la atmósfera, las descargas de aguas residuales y los residuos peligrosos y no peligrosos.

En etapas incipientes del proceso de industrialización, el volumen de generación de residuos peligrosos es relativamente pequeño y permite que este sea asimilado dentro de las capacidades de cargas de suelos, cuerpos, de agua y drenajes urbanos. Sin embargo, al avanzar el proceso, el volumen desborda las capacidades biofísica de asimilación y manejo, convirtiéndose en un reto enorme de gestión industrial y de política ambiental.

Todas las actividades industriales generan en mayor o menor grado residuos que son sólidos, líquidos, polvos y lodos, algunos de ellos peligrosos. Nadie puede discutir la necesidad de crear menor cantidad de residuos y toda persona consiente debe trabajar para lograrlo. Pero a pesar de todos los esfuerzos se generan residuos diariamente y un buen manejo de residuos empieza asumiendo responsabilidad del problema.

El tema que se trata en el presente trabajo está enfocado a los procesos de estabilización de residuos peligrosos industriales, ya que los problemas causados por su mal manejo son cada día más graves, no solo en México sino en todo el mundo. Este trabajo consiste en desarrollar una metodología para la evaluación de algunos tratamientos que puedan ser utilizados para la estabilización de un residuo peligroso y así seleccionar un proceso adecuado. Teniendo de referencia algunas ventajas y desventajas de cada proceso.

1.1.- DEFINICION DE RESIDUOS PELIGROSOS.

Aún no existe una definición de “peligroso” que sea generalmente aceptada mundialmente, el término “peligroso” que se vincula con un residuo industrial, en cualquier estado físico, se usa para indicar el posible efecto adverso que puedan ocasionar estos residuos, sobre la salud humana y/o ambiente en las condiciones en las cuales se les maneja.

Un residuo se define como cualquier material generado en los procesos de extracción, beneficio, transformación, producción, consumo, utilización control o tratamiento cuya calidad no permita usarlo nuevamente en el proceso que lo generó. Esto es en México de acuerdo con la propia Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente

Residuos son todos los materiales, no radiactivos que se van a eliminar (“disponer”) por alguna de las siguientes razones; por ser:

- Desecho de un proceso de producción industrial
- Productos que no cumplen con las especificaciones requeridas
- Materiales derramados durante algún accidente y todo equipo o material contaminado por los antes mencionados
- Materiales contaminados durante las operaciones normales de producción
- Partes inservibles de un equipo o producto
- Sustancias que por su uso pierden parte de las propiedades por las cuales son utilizadas
- Desperdicios del proceso al que se sujetan las materias primas
- Material, sustancia o producto cuyo uso ha sido prohibido por ley en el país
- Productos para los cuales ya no existe ningún uso

Residuo Peligroso es aquel que:

- Aparece en la lista básica y también
- Todo residuo que se considere y este legalmente definido como tal en cada país

El listado comprende de todos los siguientes tipos de residuos

- a) Residuos con metales pesados
- b) Desechos que están compuestos principalmente por materiales inorgánicos y que pueden contener metales y materia orgánica
- c) Desechos constituidos principalmente por materiales orgánicos y que pueden contener metales y materiales orgánicos
- d) Desechos que puedan contener materiales tanto orgánicos como inorgánicos.

Definición O.C.D.E.

Residuo: Productos Químicos comerciales desechados, especies fuera de especificación, y sustancias derramadas en un accidente.

aplicados a la tierra para supresión de polvos o tratamiento de caminos, cuando se aplican a la tierra en lugar de usarse en su uso original o cuando están contenidos en productos que son aplicados al suelo en lugar de usarse en su uso original, o cuando, en lugar de su uso original, se producen para su uso como combustible, o quemados como combustible.

Definición E.P.A

El problema del efecto adverso de los residuos peligrosos se debe de prevenir sobre la salud humana y el medio ambiente, es fundamental que las personas que intervienen en su manejo como son:

Los generadores.
Transportadores.
Operadores de tratamiento y disposición final.
Fiscalizadores,

Deban conocer bien sus residuos y tengan los siguientes conocimientos:

1.- ¿Qué residuos son los peligrosos?

2.- ¿Por qué son peligrosos?

3.- ¿Cuándo son peligrosos?

- Nivel de concentración peligroso o dosis umbral (dosis mínima que da lugar a cambios biológicos)

- Residuos incompatibles (si se mezclan estos residuos podrían resultar problemas de explosión, incendio, calor, presión, generación de gases venenosos, etc.).

4.- ¿Cómo deben ser manejados?

Manejo de Residuos Peligrosos: Es la forma de tratamiento para hacer que este, ya no sea peligroso.

Cuando las personas que intervienen en el manejo de residuos peligrosos tengan presentes estos conocimientos, entonces el manejo de residuos peligrosos se hará de manera consciente y oportuna. Una definición practicable de lo que son los residuos peligrosos es condición indispensable para un sistema eficiente y eficaz de manejo de los mismos. Una definición demasiado complicada, que requiera del análisis de los residuos en laboratorios muy sofisticados, no servirá de instrumento práctico de la política ambiental en los países en vías de desarrollo pues estos países no cuentan con dichos laboratorios. Por otro lado, una definición exageradamente simplista tampoco servirá ya que muchos residuos peligrosos escaparan de tal definición.

Se debe señalar que el término "peligroso" es bastante amplio, abarcando conceptos como:

Tóxico. Carcinogénico. Mutagénico. Teratogénico Inflamable Corrosivo. Explosivo. Reactivo. Radioactivo. Infeccioso. Venenoso.

En México de acuerdo con la propia Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, se define:

RESIDUO PELIGROSO.

Un residuo peligroso es aquel que cuando por sus características corrosivas, tóxicas, venenosas, reactivas, explosivas, inflamables, biológico infecciosas o irritantes, representan un peligro para el equilibrio ecológico o el ambiente. Se equiparan las características venenosas e irritantes de un residuo, a las de toxicidad del mismo.

Para la determinación de las características mencionadas, se deberán llevar acabo las pruebas de análisis previstos en las normas oficiales mexicanas correspondientes.

La definición excluye a los residuos radiactivos pues aunque son realmente peligrosos, en la mayoría de los países el control y manejo de estos residuos es responsabilidad de diferentes organizaciones especializadas. También excluye a los residuos originados en los hogares o en las casas habitación (residuos municipales), ya que aunque algunos son peligrosos como el mercurio, el liquido de baterías, solventes y pinturas residuales, aerosoles, etc. se generan en pequeñas cantidades.

A esta definición se le caracteriza también como clave CRETÍ que es el código de clasificación de las características que contienen los residuos peligrosos y que significan: corrosivo, reactivo, explosivo, tóxico e inflamable.

<p>Corrosivo Reactivo Explosivo Tóxico Inflamable</p>	}	<p>Cualquier material o residuo que presente por lo menos una de estas características se considera peligroso.</p>
---	---	--

I.- CORROSIVIDAD.

Un residuo se considera peligroso por su corrosividad cuando:

- En estado líquido o en solución acuosa presenta un pH sobre la escala menor o igual a 2 o mayor o igual a 12.5

- En estado líquido o en solución acuosa y a una temperatura de 55° C es capaz de corroer el acero al carbón (SAE 1020), a una velocidad de 6.35 milímetros o más por año.

II.-REACTIVIDAD

Un residuo se considera peligroso por su reactividad cuando:

- Bajo condiciones normales (25° C y 1 atmósfera), se combina o polimeriza violentamente sin detonación.

- En condiciones normales (25° C y 1 atmósfera) cuando se pone en contacto con agua en relación (residuo - agua) de 5:1, 5:3 y 5:5 reacciona violentamente formando gases, vapores o humos. Ejemplo: Dimetilo de Zinc, Tributilo de Aluminio

- Bajo condiciones normales cuando se ponen en contacto con soluciones de pH, ácido (HCl 1.0 N) y básico (NaOH 1.0 N), en relación a (residuo-solución) de 5:1, 5:3 y 5:5 reacciona violentamente formando gases, vapores o humos. Ejemplo: con el HCl el Amoniac y el Acido Sulfúrico, para el NaOH los aldehídos y el Acido Nítrico

- Posee en constitución cloruros o sulfuros que cuando se exponen a condiciones de pH entre 2 y 12 pueden generar gases vapores o humos tóxicos en cantidades mayores a 250 mg de HCN/Kg. de residuos o 500 mg de H₂S/Kg. de residuo.

- Es capaz de producir radicales libres. Ejemplo el Acido Acético. y el Acido cromico

III.-EXPOLISIVIDAD

Un residuo se considera peligroso por su explosividad cuando:

- Tiene una constante de explosividad igual o mayor a la del trinitrobeceno

- Es capaz de producir una reacción o descomposición detonante o explosiva de 25° C y a 1.03 Kg/cm² de presión. Ejemplo: Fósforo Potasio

IV.- TOXICIDAD AL AMBIENTE

Un residuo se considera peligroso por su toxicidad al ambiente cuando:

Se somete a la prueba de extracción para toxidad conforme a la norma oficial mexicana NOM-052-/1993, El lixiviado de la muestra representativa que contenga cualquiera de los constituyentes listados en las tablas 1.1, 1.2 y 1.3 en concentraciones mayores a los limites señalados en dichas tablas. (PECT) Prueba de Extracción para determinar los Constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su Toxicidad al Ambiente

TABLA 1.1

CARACTERISTICAS DEL LIXIVIDAD (PECT) QUE HACEN PELIGROSO A UN RESIDUO POR SU TOXICIDAD AL AMBIENTE

No de INE	CONSTITUYENTES INORGANICOS	CONCENTRACION MAXIMA PERMITIDA (mg/l)
C.1.01	ARSENICO	5.0
C.1.02	BARIO	100.00
C.1.03	CADMIO	1.0
C.1.04	CROMO HEXAVALENTE	5.0
C.1.05	NIQUEL	5.0
C.1.06	MERCURIO	0.2
C.1.07	PLATA	5.0
C.1.08	PLOMO	5.0
C.1.09	SELENIO	1.0

Fuente: Instituto Nacional de Ecología

Dirección General de Materiales y Residuos Peligrosos

C.I. Constituyente Inorgánico

TABLA 1.2

CARACTERISTICAS DEL LIXIVIDAD (PECT) QUE HACEN PELIGROSO A UN RESIDUO POR SU TOXICIDAD AL AMBIENTE

No. DE INE	CONSTITUYENTES ORGANICOS	CONSTITUYENTES ORGANICOS
C.0.01	ACRILONITRILO	5.0
C.0.02	CLORDANO	0.03
C.0.03	o- CRESOL	200.00
C.0.04	m- CRESOL	200.00
C.0.05	p- CRESOL	200.00
C.0.06	ACIDOS 2,4- DICLOROFENOSIACEPTICO	10.0
C.0.07	2,4, DINITROTOLUENO	0.13
C.0.08	ENDRIN	0.2
C.0.09	HEPTACLORO(Y SU EPOXIDO)	0.008
C.0.010	HEXACOLROETANO	3.0
C.0.011	LINDANO	0.4
C.0.012	METOXICLORO	10.0
C.0.013	NITROBENCENO	2.0
C.0.014	PENTACLOROFENOL	100.0
C.0.015	2,3,4,6-TETRECLOROFENOL	1.5
C.0.016	TOXAFENO (CANFENOCLORADO TECNICO)	0.5
C.0.017	2,4,5,-TRICLOFENOL	400.00
C.0.018	2,4,5,-TRICLOFENOL	2.0
C.0.019	ACIDO 2,3,4-TRICLORO FENOSIPROPION + ICO (SIL VEX)	1.0

Fuente: Instituto Nacional de Ecología

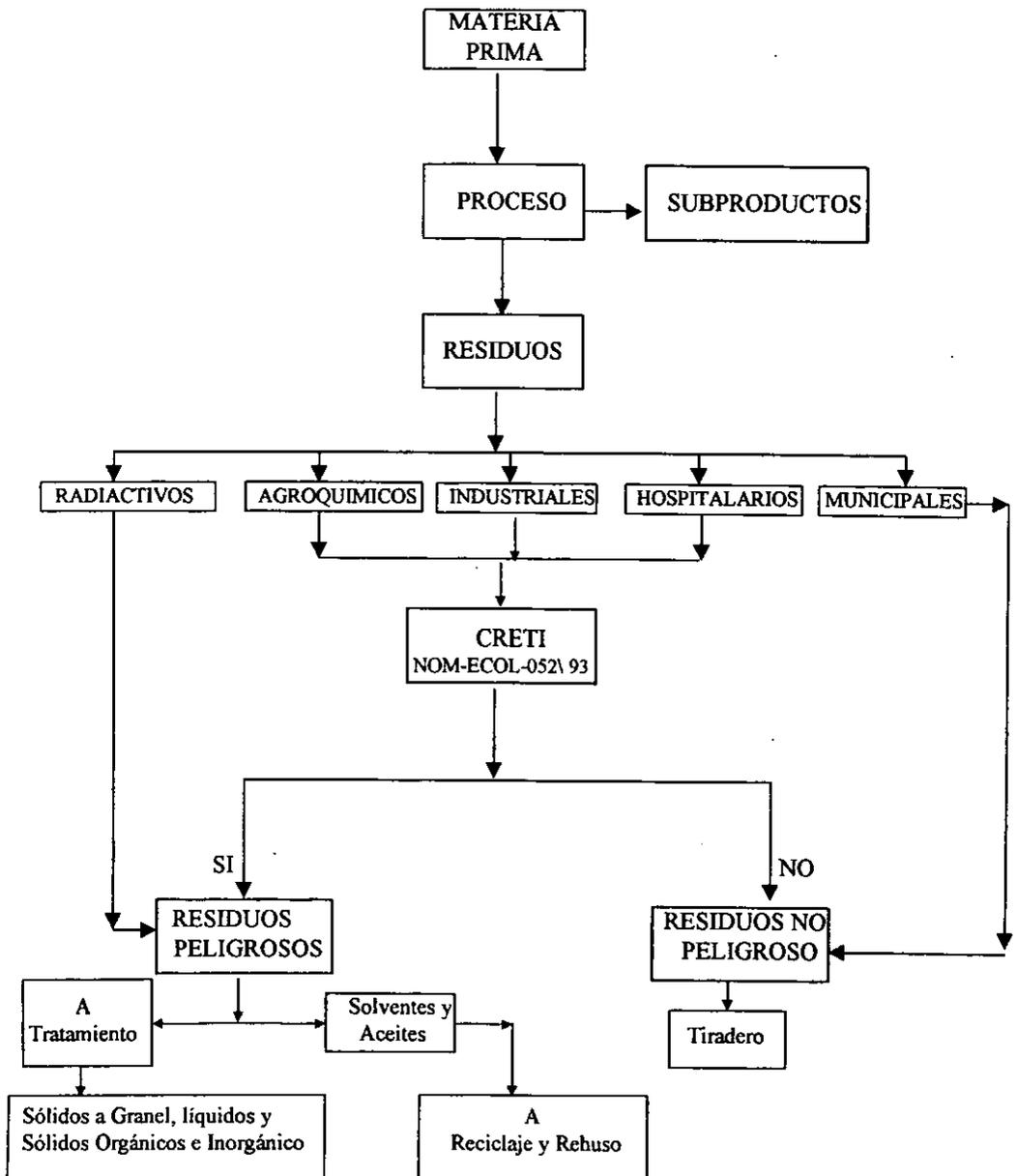
Dirección General de Materiales y Residuos Peligrosos

C.O. Constituyente Orgánico

1.2 CLASIFICACION DE LOS RESIDUOS PELIGROSOS

Los residuos se clasifican de la siguiente manera:

CLASIFICACION DE RESIDUOS PELIGROSOS



Norma Oficial Mexicana NOM-052-ECOL-1993 que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.

1.2.1. RESIDUOS INDUSTRIALES

Los residuos industriales peligrosos, como la mayor parte de los contaminantes son subproductos o residuos generados en los procesos de extracción, transformación, producción consumo, utilización control o tratamiento cuya calidad no permita usar nuevamente en el proceso que lo genera, y cuyo manejo irresponsable, indebido y sin fundamento técnico alguno induce al medio ambiente numerosos compuestos dañinos y, se afecta de modo negativo al hombre a quien precisamente se ha querido beneficiar, la situación es más grave si se considera que los residuos industriales peligrosos, una vez dispersos en el medio, resultan prácticamente imposible de controlar o neutralizar.

Desechos Industriales: Productos residuales procedente de complejos industriales y directamente relacionados con la producción de bienes industriales

Capítulo 2

EL SECTOR INDUSTRIAL Y LA GENERACION DE RESIDUOS PELIGROSOS

2.1. Panorama de la Industria en México

En México se sabe que hasta 1970 prácticamente no se aplicó ningún criterio ambiental para el desarrollo industrial, aunque había inicios de impactos crecientes, particularmente en términos de contaminación atmosférica y la generación de desechos. Se estima que entre 1950 y 1960 estos efectos se incrementaron conforme a la industria fue recomponiéndose, aumentando la presencia de ciertas ramas y tecnologías más contaminantes. Adicionalmente, las afectaciones ambientales derivadas de la industria eran asumidas como efectos locales y eran percibidas a una escala que, se pensaba, no ameritaba una preocupación mayor. En cuanto al uso de recursos naturales, predominaba la idea de su explotación como fuente inagotable y por lo tanto, sin necesidad de imponerle restricciones.

La política de precios bajos de la energía propició su uso intensivo y un crecimiento de la demanda energética más acelerado que el del valor y el volumen de producto industrial. Al favorecer la fijación de precios sin referencia internacional, ocasionó que los costos en la energía no tuvieran gran relevancia. Esto propició que las Industrias no se preocuparan por utilizar grandes cantidades de energía ya que su costo era muy bajo, en consecuencia al tener mayor desarrollo las industrias, la generación de residuos peligrosos también incrementa. De 1950 a 1970, el consumo de gas aumentó 33 veces, el de diesel 8.2, el de lubricante 40, el de gasolina 4 y el de electricidad casi 7 veces, al mismo tiempo la cantidad de vehículos automotores se sextuplicó en este mismo periodo. Puede afirmarse, entonces que los precios bajos de energía y transporte, el sistema de protección externa y de subsidios, la promoción de autotransporte de carga y pasajeros en detrimento del transporte ferroviario, y los estímulos implícitos a la concertación industrial, junto con la falta de una política ambiental, configuraron el cuadro para un rápido crecimiento de los índices de contaminación.

La industria fue de las actividades más impactadas por la crisis de los ochentas y, hacia 1988, el grado de industrialización era inferior al de 1980. Sólo experimentaron un auge, incluso en los años de la crisis más intensa, las que se reorientaron pronto hacia las exportaciones. El cambio más significativo fue el auge exportador de las manufacturas y el crecimiento acelerado de las maquiladoras.

La nueva dinámica industrial orientada por la apertura económica, por ejemplo, está contribuyendo a modificar el actual patrón de localización territorial de la población. El crecimiento en las áreas metropolitanas sigue siendo importante, pero el crecimiento de los asentamientos humanos asociados al establecimiento de empresas en las ciudades fronterizas, el centro del país y en puntos de las zonas costeras, es una tendencia que cambiara a largo plazo la distribución espacial, económica y demográfica del país. En términos proporcionales aun no se perciben del todo los efectos de estas dinámicas, pero en algunas zonas, por ejemplo, en el Valle de México, la desconcentración ya parece ser un hecho.

2.2. Estructura actual del sector industrial

El Producto Interno Bruto (PIB) en el año de 1997, fue de 1 343 58. Millones de pesos a precios de 1993, del cual la industria de la manufacturera aportó el 19.7% como se indica en el cuadro 2.1. Este porcentaje de participación fue rebasado únicamente por el sector de Servicios Comunes, Sociales y Personales con el 20.3%.

Cuadro 2.1.
Porcentaje de aportación al PIB por sector económico en 1997

Sector Económico	PIB anual 1997 (Millones de pesos a precios de 1993)	Porcentaje
1. Agropecuario, siveicultura y pesca	77 744.2	5.7
2. Minero	18 286.5	1.3
3. Industria manufacturera	264 955.4	19.7
4. Construcción	55 575.6	4.2
5. Eléctrico, gas y agua	217 24.8	1.6
6. Comercio, restaurantes y hoteles	261 434.4	19.4
7. Transporte, almacenamiento y comunicaciones	131 358.6	9.8
8. Financiero, seguros e inmuebles	204 484.3	15.4
9. Servicios comunales, sociales y personales	272 905.2	20.3
10. Servicios bancarios imputados	35 103.9	2.6
TOTAL	1 343 591	100.0

Fuente: Sistema de Cuentas Nacionales de México. Cálculo preliminar 1997, INEGI

Dentro de la contribución al PIB de la industria manufacturera, las ramas de actividad más importantes en cuanto a su participación económica, resultaron ser la de productos metálicos, maquinaria y equipo con el 20.3%. seguida de la correspondiente a la de alimentos, bebidas y tabaco con un 19.7% y finalmente la rama de los químicos, derivados del petróleo, caucho y plástico con el 15.4%, como se indica en el cuadro 2.2.

al PIB de la Cuadro 2.2.
Contribución industria manufacturera por rama de actividad (1997)

Industria manufacturera	PIB (millones de pesos a precio de 1993)	Porcentaje por giro
1. Alimentos, bebidas y tabaco	65 838.9	24.8
2. Textiles, vestido y cuero	23 068.4	8.7
3. Madera y sus productos	7 796.7	2.9
4. Imprenta y editoriales	12 408.8	4.6
5. Químicos, derivados de petróleo, caucho y plástico	40 568.8	15.4
6. Minerales no metálicos excepto derivados del petróleo	18 965.9	7.1
7. Industrias metálicas básicas	14 183.0	5.4
8. Productos metálicos, maquinaria y equipo	74 153.1	28.0
9. Otras industrial manufactureras	7 771.8	2.9
TOTAL	264 755.4	100

Datos tomados del Sistema de Cuentas Nacionales de México, Cálculo Preliminar 1997, INEGI. (Los valores del PIB de 1997, se obtuvieron a partir de las cifras analizadas a precios de 1980).

2.3. PANORAMA Y SITUACION MUNDIAL DE LOS RESIDUOS PELIGROSOS

Pese al rápido incremento del volumen de los desechos peligrosos que atentan contra la salud humana y el medio ambiente, aun no se cuanta con inventarios precisos con los que sea posible conocer, en forma real, la cantidad y tipo de contaminantes y la disposición final de muchos de los residuos peligrosos generados.

Se calcula que en el mundo se producen al año alrededor de 350 a 400 millones de toneladas de residuos peligrosos de los cuales, con base en información recopilada por el Programa del Medio Ambiente de las Naciones Unidas (UNEP por sus siglas en ingles), la mayoría son generados en Estados Unidos de América, siguiendo en orden decreciente los países pertenecientes a la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE). Europa Oriental y el resto del mundo.

Sin embargo, existe gran incertidumbre acerca de los procedimientos de generación de los residuos peligrosos y aunado a lo anterior, el no contar con programas o planes nacionales de protección del medio ambiente que permitan la disminución, el transporte y la disposición final de estos residuos y la falta de convenios internacionales rigurosos, abren la posibilidad de problemas transfronterizos, desde el momento en que dichos residuos son arrastrados por agua o aire del lugar de origen hacia países vecinos.

Las ampliaciones de la disposición inadecuada de los residuos peligrosos para la salud y el bienestar publico asi como para el ambiente han quedado ampliamente evidenciadas por sucesos que pusieron de relieve que es mas costoso remediar que prevenir. Tal es el caso de los episodios de intoxicación por mercurio y cadmio acaecidos en Japón, en los que grupos de individuos que ingirieron alimentos contaminados con residuos industriales y mineros sufrieron graves problemas de salud que llevaron algunos a la muerte.

También es conocido el impacto económico que ocasiono la evacuación e indemnización de los residentes de dos comunidades asentadas en áreas en las que construyeron y abandonaron entierros de residuos químicos industriales. En Love Canal, Nueva York, Estados Unidos, el presupuesto asignado por el gobierno para la limpieza del lugar ascendió aproximadamente a 500 millones de dólares, mientras que en Lerk, Países Bajos, se estima que el costo para la limpieza del sitio afectado ascendió a cerca de 70 millones de dólares.

Dichos sucesos fueron ampliamente difundidos por los medios de comunicación y junto con los accidentes químicos sucedidos en Seveso, Italia (193 personas con afectos adversos en la piel (cloroacné) y 733 personas evacuadas) y Bophal, India (2,000 muertes, 10,000 personas con efectos agudos y 100,000 personas con efectos en su bienestar), contribuyeron a desarrollar una actitud negativa por parte de las comunidades hacia el establecimiento y operación de instalaciones peligrosas en sus localidades.

Esta posición conocida como el síndrome de " no en mi patio trasero " (Nimby, por sus iniciales en ingles), ha tenido su equivalente en la actitud y funcionarios públicos temerosos de las

repercusiones de sus decisiones quienes se niegan a firmar autorizaciones para construir u operar tales instalaciones o plantas para el tratamiento y disposición final de residuos peligrosos.

Un problema adicional de amplias repercusiones es el transporte ilegal de los residuos de un país a otro (por lo general es de un país desarrollado a uno en vías de desarrollo). En respuesta a tales practicas se han implementado desde 1984, diversas regulaciones y acuerdos binacionales y multinacionales para regular el movimiento transferizo de residuos peligrosos.

De estos trabajos preliminares surge el concepto del consentimiento previo o PIC, el cual se refiera a la imposibilidad de exportar residuos a aquellas naciones que hayan prohibido la importación de tales sustancias, inicialmente, dicha política se inicio entre los países miembros de la OCDE, extendiéndose posteriormente a 116 países con la firma del Convenio de Basilea el 22 de marzo de 1989.

Entre las principales disposiciones del Convenio de Basilea está el reconocimiento al derecho de cada país a establecer su propia definición regulación de los movimientos transfronterizos de residuos peligrosos y reconocer la facultad de los países firmantes de adoptar medidas más estrictas a las dispuestas en su texto, entre otras.

Adicionalmente, la OCDE, como organización pionera en el control y manejo de los residuos peligrosos, ha adoptado seis decisiones relativas al manejo de residuos y su movimiento fronterizo.

Decisiones adoptadas por la OCDE en materia de manejo transfronterizo de residuos peligrosos:

C83/180 Final (febrero 1984)	Movimiento transfronterizos de residuos peligrosos
C86/64 Final (junio 1984)	Exportación de residuos peligrosos desde países miembros de la OCDE
C88/90 Final (mayo 1988)	Movimientos transfronterizos de residuos peligrosos
C90/178 Final (enero 1991)	Reducción de movimientos transfronterizos de residuos peligrosos
C92/39 Final (marzo 1992)	Movimientos transfronterizos destinados a actividades de recuperación

Fuente: Instituto Nacional de Ecología

El contenido de estas decisiones es asegurar la cooperación, la información pública y en general, el manejo integral de los residuos proporcionando a las autoridades competentes de los países involucrados datos oportunos y adecuados concernientes a los movimientos transfronterizos. Destaca el principio de que los residuos peligrosos sean manejados de tal manera que se proteja a los seres humanos y el ambiente mediante sistemas e instalaciones adecuados que garanticen el control de la generación, el transporte, manejo y disposición final y el cumplimiento de las leyes y regulaciones en la materia.

Entre los principios de acción de la OCDE en materia de residuos se consideran las siguientes opciones de gestión:

- *abatimiento de la generación de residuos peligrosos
- *separación de sus componentes reutilizables en la fuente
- *rehuso de manera directa en la fuente
- *tratamiento físico y/o químico para su recuperación o rehuso
- *destrucción por medios físicos y/o químicos (como incineración)
- *almacenamiento permanente en confinamientos controlados

Entre las aportaciones que la OCDE ha realizado en materia de residuos peligrosos al mundo se encuentran los *Criterios, para la clasificación y el manejo de residuos peligrosos*:

Los residuos incluidos en la lista **verde** son aquellos cuya movilidad está definida a través de transacciones comerciales normales y se refiera a residuos que no se consideran peligrosos.

Los residuos incluidos en la lista **ámbar** deben sujetarse a sistemas de control y de notificación que permiten la exportación amparada en contratos y acuerdos globales y silencios positivos en el caso de una notificación sin respuesta

Los residuos incluidos en la lista **roja** están sujetos a controles estrictos que implican un acuerdo y una notificación, embarque por embarque.

La OCDE enfatiza la necesidad de evitar movimientos fronterizos que no cumplan con las leyes y regulaciones aplicables en los países receptores y de requerir que las instancias involucradas en el transporte y su posición final de los residuos peligrosos estén autorizadas para ello. Igualmente establece:

Que el transporte y la disposición de sus residuos sean acordes con las leyes y regulaciones de los países a los que se destinan.

Verificar que las instancias que participen en el movimiento estén autorizadas y asuman las responsabilidades de su manejo adecuado.

La repatriación de los residuos en caso de que no se complete el procedimiento hasta su disposición final segura.

Vigilar y controlar los movimientos de estos residuos hacia aquellos países no pertenecientes a la Organización y Desarrollo Económico.

Asegurar que las autoridades involucradas tengan competencia para prohibir su exportación en los casos que así se requiera.

Garantizar que el control, sea igualmente estricto cuando se movilizan los residuos entre los países miembros de la OCDE como fuera de ellos.

Prohibir el movimiento transfronterizo si no se cuenta con el consentimiento de país receptor y no se ha notificado a los países por los que transitan.

Prohibir movimientos si el país receptor no cuenta con instalaciones adecuadas para su disposición

Que los residuos peligrosos no sujetos a procesos de recuperación que a medida de lo posible, se dispongan dentro del propio territorio nacional en el que se generen.

En cuanto a los bifenilos policlorados el Consejo de la OCDE decidió prohibir las actividades de manufactura, importación, exportación y venta interna, así como de los productos, artículos o equipos que los contengan o los requieran (excepto en casos de investigación) o los residuos peligrosos que los incluya, aunque se deja abierta la posibilidad de ciertos usos, sobre todo cuando no existan sustitutos ni posibilidades de contaminación ambiental y exposición humana.

Movimiento transfronterizo

Actualmente entre México y Estados Unidos se da un activo movimiento transfronterizo de residuos peligrosos. Por un lado, la industria maquiladora retornan residuos peligrosos al vecino del país del norte en los términos del Artículo 153 de la LGEEPA, mientras que un importante número de grandes empresas exportan residuos a los Estados Unidos e incluso en Europa. Por otro lado, varias empresas mexicanas dedicadas al reciclaje o a la recuperación de materiales secundarios importan legalmente residuos que son utilizados con materia prima diferentes procesos industriales. Además se debe tener en cuenta que el volumen no cuantificado, pero que se estima decreciente de movimientos clandestinos hacia México tiene objeto disponer ilegalmente residuos peligrosos generados en Estados Unidos.

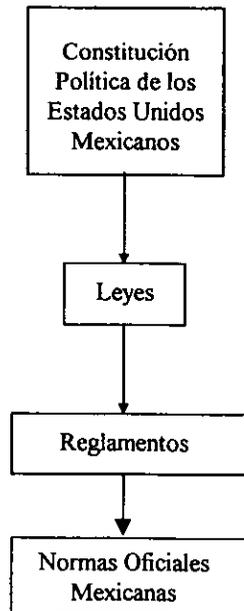
CAPITULO 3

SISTEMA LEGAL EN MEXICO

3.1. Legislación Ambiental.

La base del sistema jurídico mexicano se encuentra en la “ Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos ”. De esta forma fundamental – promulgadas el 5 de febrero de 1917 y reformada más de 400 veces – derivan las normas jurídicas específicas siguiendo una jerarquización tal, que válida y fundamenta a otra inferior y esta a su vez da origen a otra u otras. (Figura 3.1).

Figura 3.1
Sistema Legal en México



El artículo 27 párrafo III y el artículo 73 fracción XXIX-G de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos. Son la base del Sistema de Legislación con respecto a la protección del medio ambiente. Con fundamento en estos artículos se crea la Ley General de Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA) que entro en vigor en marzo de 1988.

Los articulo 150, 151, 152, 153. de la (LGEEPA), hablan sobre residuos peligros y en esta se encuentra el Reglamento de la Ley del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente en Materia de Residuos Peligrosos

En la siguiente escala del marco jurídico se encuentran las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) en Materia de Residuos Peligrosos: NOM-052-ECOL-93, NOM-053-ECOL-93, NOM-054-ECOL-93, NOM-055-ECOL-93, NOM-056-ECOL-93, NOM-057-ECOL-93 y NOM-058-ECOL-93

De los diversos, artículos, fracciones e incisos que la conforman, emanan los siguientes ordenamientos:

A. Leyes reglamentarias de la Constitución

- Leyes reglamentarias de los artículos constitucionales.
- Leyes que emanan de conceptos constitucionales

B. Reglamentos

- Expendidos por el ejecutivo (en ellos se especifican los principios de las leyes reglamentarias o especiales).
- Reglamentos autónomos.

Las Leyes

Colocadas en un primer nivel jerárquico en nuestro sistema jurídico, las leyes son normas generales y permanentes, derivadas de la Carta Magna, con la que deben guardar congruencia y no contradecirla, contrariarla, rebasarla o modificarla. Al ser aplicables a toda persona o situación que quede incluida dentro de lo que se disponen, las leyes generales ya que no se refieren a ninguna persona o caso en particular. Los destinatarios están señalados por circunstancias abstractas. A quienes realice el supuesto, se aplica a la ley.

Los Reglamentos

En segundo nivel dentro de la escala jerárquica del Sistema Jurídico Mexicano están los reglamentos. Estos comprenden las disposiciones legislativas expedidas por el Poder Ejecutivo para el desarrollo o instrumentación de las disposiciones legales. Es decir, por lo general el reglamento deriva de una ley a la cual complementa y amplía en sus principios.

Por otro lado, existen reglamentos que no necesariamente tienen una referencia legal directa y que son denominados reglamentos autónomos, como es el caso de los expedidos para la jurisdicción del Distrito Federal (DF), en el que no existe congreso local.

Las Normas

El tercer nivel de esta jerarquización está ocupado por las normas. En esencia, son resoluciones de control ejercidas específicamente en el ámbito administrativo, al provenir de decisiones emitidas por una o varias autoridades de la Administración Pública; en algunos casos son producto de un estudio particular de normalización, aprobado por una autoridad reconocida (Secofi), con objeto de evitar conflictos que pudieran surgir en casos concretos.

3.2. Normas Oficiales Mexicanas sobre Residuos peligrosos.

La LGEEPA prevé la expedición de Normas Técnicas Ecológicas (NTE's) en las que se establezcan requisitos, especificaciones, condiciones, procedimientos, parámetros y límites permisibles que deben observarse en el desarrollo de actividades o uso y destino de bienes; que causen o puedan causar desequilibrios a los ecosistemas o a al medio en general, y que además permitan uniformar principios, preceptos, políticas y estrategias de conservación y restauración de los recursos naturales. Por tal razón, para regular la gestión de los residuos peligrosos se publicaron siete NTE's entre 1988 y 1989, las cuales fueron derogadas y transformadas en la Normas Oficiales Mexicanas (NOM) el 22 de octubre de 1993, como se dijo anterior.

Normas Técnicas Ecológicas derogadas en 1993*

NTE-CRP-001/88	Establece los criterios para la determinar los residuos peligrosos y el listado de los mismos (DOF, 6 de junio de 1988)
NTE-CRP-002/88	Establece los procedimientos para efectuar la prueba de extracción mediante la cual de determinan los constituyentes que hacen peligroso a un residuo (DOF, 14 de Diciembre de 1988).
NTE-CRP-003/88	Establece la incompatibilidad entre dos o más residuos peligrosos (DDF, 6 14 de Diciembre de 1988).
NTE-CRP-008/88	Establece los requisitos que debe tener un confinamiento para RP, exceptuando los radioactivos (DOF, 6 de Junio de 1988).
NTE-CRP-009/88	Establece los requisitos técnicos para diseñar y construir las obras complementarias de un confinamiento controlado para residuos peligrosos (dof, 8 de Septiembre de 1989).
NTE-CRP-010/88	Establece los requisitos que deben observarse para diseñar, construir y operar las celdas de confinamiento controlados para residuos peligrosos (DDF, 14 de Diciembre de 1988)
NTE-CRP-011/88	Establece los requisitos para operar un confinamiento controlado de residuos peligrosos (DDF, 13 de Diciembre de 1988).

INSTITUTO NACIONAL DE ECOLOGIA

Dirección General de Materia y Residuos Peligrosos

3.3. Nomenclatura actual de las Normas Oficiales de México

Norma Oficial Mexicana NOM-052-ECOL-1993 que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.

Norma oficial mexicana NOM-053-ECOL-1993, que establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.

Norma oficial mexicana NOM-054-ECOL-1993 que establece el procedimiento para determinar la incompatibilidad entre dos o más residuos considerados como peligrosos por la Norma oficial mexicana NOM-052-ECOL-1993.

Norma oficial mexicana NOM-055-ECOL-1993 que establece los requisitos que deben reunir los sitios destinados al confinamiento controlado de residuos peligrosos, excepto de los radiactivos.

Norma oficial mexicana NOM-056-ECOL-1993 que establece los requisitos para el diseño y construcción de las obras complementarias de un confinamiento controlado de residuos peligrosos.

Norma oficial mexicana NOM-057-ECOL-1993 que establece los requisitos que deben observarse en el diseño construcción y operación de celdas de un confinamiento controlado para residuos peligrosos.

Norma oficial mexicana NOM-058-ECOL-1993 que establece los requisitos para la operación de un confinamiento controlado de residuos peligrosos.

CAPITULO 4

PROCESOS FISICO-QUIMICOS PARA LA ESTABILIZACION DE RESIDUOS PELIGROSOS INDUSTRIALES

Un residuo peligroso se define como un efluente que no tiene una utilización directa y esta descartado permanentemente.

Se deben de utilizar varias tecnologías para el tratamiento de los residuos antes de su disposición final. Los propósitos de estas tecnologías son la modificación de sus propiedades físicas, químicas o biológicas, reducir el volumen e inmovilizar a los componentes tóxicos. La selección de la tecnología para su tratamiento mas apropiada para un residuo dado, depende de muchos factores, incluyendo las normas de seguridad y costos. Ninguna ruta de disposición ofrece una seguridad absoluta.

Los tratamientos que utilizan procesos fisico-químicos involucran el uso de reacciones químicas para transformar las corrientes residuales peligrosas en sustancias menos peligrosas, así como tratamientos físicos para facilitar su separación. Este tipo de procesos fomentan la recuperación y el rehuso de sustancias químicas, Obteniéndose así subproductos útiles y efluentes residuales ambientalmente aceptables. Se consideran como procesos fisicoquímicos los siguientes:

- Precipitación química
- Neutralización
- Hidrólisis
- Fotólisis
- Oxidación y reducción química
- Deshalogenación
- Ozonación
- Estabilización/Solidificación
- Intercambio iónico

Los cuales se explicaran y se evaluaran detalladamente.

Estos procesos son mejores para el tratamiento de residuos que el método tradicional de disposición en un relleno sanitario, debido a que los costos del relleno sanitario se incrementan y su reglamentación es cada vez más estricta. Dentro de las ventajas del tratamiento químico como método de disposición se encuentra su relativo bajo costo, comparado a la incineración. Cuando se trata de un material, este pierde su identidad y disminuye la exposición del generador. En algunas ocasiones, el tratamiento produce subproductos útiles y en muchas otras implica la creación de otro residuo menos peligroso (Phifer y Mc Tigue, 1988).

4.1 PRECIPITACION QUIMICA

La precipitación química es un proceso por el cual una sustancia soluble se convierte en insoluble ya sea por una reacción química o por cambios en la composición de solvente para disminuir la solubilidad de las sustancias en él. Los sólidos precipitados pueden separarse por sedimentación y/o filtración. Se usa comúnmente la precipitación para reducir la dureza del agua por remoción de calcio y magnesio. El tratamiento de los residuos peligrosos el proceso tiene una amplia aplicación para la remoción de metales tóxicos de residuos acuosos (Chung, 1989).

4.1.1. Aplicación a los residuos peligrosos (Chung, 1989)

La precipitación es aplicable al tratamiento de los residuos peligrosos acuosos que contengan constituyentes tóxicos que puedan convertirse en insolubles.

Esto comprende residuos que contienen los metales arsénico, bario, cadmio, cromo, cobre, plomo, mercurio, níquel, selenio, plata, talio y zinc.

Otros residuos acuosos que comúnmente contienen metales y pueden removerse por precipitación, son los residuos corrosivos y el licor del baño químico de metales gastados en las operaciones de acabado del acero en la industria del hierro y el acero.

Las fuentes principales de residuos que contienen metales son las industrias de galvanizado y pulimiento de metales, acero y metales no ferrosos, pigmentos inorgánicos de minería y las industrias electrónicas, así como también se generan de la limpieza de los sitios con residuos peligrosos, como el lixiviado o el agua subterránea contaminada.

4.1.2. Descripción del proceso. (Chung, 1989)

En el proceso de precipitación química se adiciona un precipitante químico al metal contenido en el residuo acuoso, esto se lleva a cabo en un tanque de reacción con agitación. Los metales disueltos se convierten en insolubles por una reacción química entre los compuestos metálicos solubles y el precipitante. Los sólidos suspendidos resultantes se separan por sedimentación en un clarificador. Para mejorar la remoción de los sólidos suspendidos, se puede realizar una floculación, con o sin un coagulante químico.

La elección del reactivo es la primera consideración en la precipitación de metales pesados, la segunda consideración es la solubilidad, ya que la precipitación depende del producto de la solubilidad del compuesto indeseable (el metal que va a separarse). Debido a que la solubilidad se afecta por la temperatura, también es un factor importante en este tipo de reacciones.

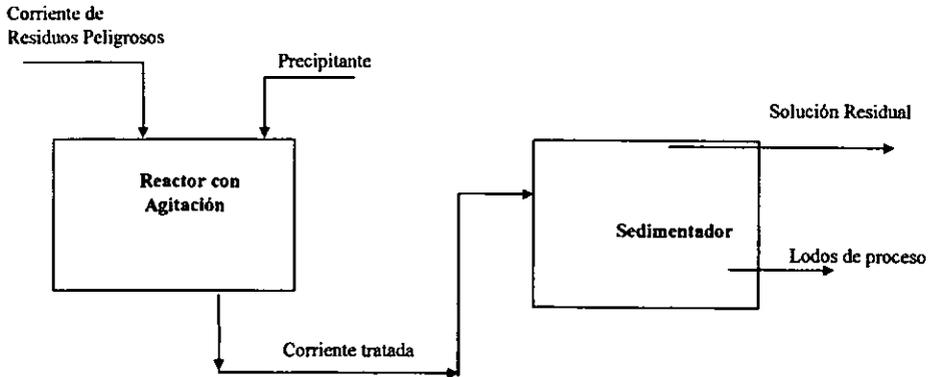


Figura 4.1. Proceso de Precipitación Química

Es importante para los objetivos de esta tecnología de tratamiento considerar las siguientes reglas de solubilidad que indican la solubilidad en agua de los compuestos inorgánicos comunes (Ayres, 1970). Las sales de sodio, potasio y amonio son solubles. Los nitratos, nitritos, cloratos y acetatos son solubles; el nitrito de plata es relativamente poco soluble.

Los óxidos e hidróxidos metálicos son insolubles, excepto los de metales alcalinos (sodio, potasio y también amonio) y el bario, los óxidos e hidróxidos de estroncio y calcio son relativamente poco solubles.

Los sulfuros son insolubles, excepto los alcalinos, alcalinoterreos (calcio, estroncio, bario) y magnesicos.

Los cloruros, bromuros y yoduros son solubles, excepto los de plata, mercurio (I) y plomo, el yoduro de mercurio (II) es también insoluble.

Los fluoruros son solubles, excepto los alcalinos y los de plata, bismuto, hierro (III) y estaño) y (IV).

Los sulfatos son solubles excepto los de plomo, bario y estroncio; los sulfatos de calcio y plata relativamente poco solubles.

Los cromatos son insolubles excepto los alcalinos y los de calcio, magnesio y cinc.

Los carbonatos, sulfitos, fosfatos, arseniatos, arsenitos, boratos y oxalatos son insolubles, excepto los de metales alcalinos. (Las sales insolubles de estos aniones son solubles en ácidos).

El estado de valencia también influye en el proceso. Por ejemplo, el hierro ferroso es considerablemente más soluble que el hierro férrico, por lo que se realiza un tratamiento con un

agente oxidante para convertir el hierro ferroso a férrico. Otro ejemplo, es el cromo hexavalente, que es mucho más soluble que la menos peligrosa forma trivalente. Los cromatos deben reducirse antes de separar el cromo trivalente por el proceso de precipitación. Se debe considerar la posibilidad de que formen complejos cuando se tratan aguas residuales que contengan amoníaco, fluoruro, cianuro o metales pesados. Como por ejemplo el hierro puede complejarse como ion ferrocianuro que es bastante soluble y permanecerá en solución a menos que el complejo pueda romperse por tratamiento químico (Wentz, 1989).

Existen diferentes precipitantes químicos para la remoción de metales pesados de los residuos acuosos. La precipitación de hidróxidos utilizando cal como precipitante es el método más empleado, la mayoría de los metales también pueden precipitarse como sulfuros y algunos de ellos como carbonatos. Un agente reductor como el borohidruro de sodio puede reducir y precipitar metales en su estado elemental.

A continuación se presentan una descripción de estos procesos de precipitación:

4.1.2.1 Precipitación de hidróxidos.

Hay dos razones por las cuales la separación de elementos como hidróxidos es tan extensamente aplicable (Ayres, 1970).

1. Hay diferencias grandes entre las solubilidades de los hidróxidos metálicos.
2. La utilización de reguladores de pH permite ajustar el pH a un valor predeterminado y constante con objeto de efectuar la separación.

La precipitación de hidróxidos utiliza como precipitante el hidróxido de calcio (cal) o hidróxido de sodio (sosa cáustica) para remover los metales como hidróxidos metálicos insolubles. La reacción se ilustra por la siguiente ecuación, para la precipitación de metales bivalentes usando cal.



Los niveles de concentración del efluente pueden conseguir la precipitación de hidróxidos dependiendo de los metales presentes, el precipitante empleado; las condiciones de reacción, especialmente el pH y la presencia de otros materiales que pueden inhibir la precipitación (Chung 1989).

En el efluente se alcanzan concentraciones de metales presentes menores de 1.0 mg/litro y en ocasiones menores de 0.1 mg/litro, aproximándose a las solubilidades teóricas.

Los hidróxidos metálicos son anfotericos; por ejemplo, su solubilidad se va incrementando en bajos y altos pH's y el punto de mínima solubilidad (pH óptimo para la precipitación) se presenta a diferentes valores de pH para todos los metales. A un pH donde la solubilidad de un hidróxido metálico puede ser mínima, en otro puede ser relativamente alta. En

la mayoría de los casos, un pH entre 9 y 11, seleccionado en base a pruebas o experiencias de operación con el residuo, produce una calidad de efluente aceptable.

Para residuos que contengan varios metales, pueden requerirse en más de un estado de precipitación con diferentes puntos de control de pH para remover todos los metales de interés a los niveles deseados. De otra manera se requerirá de un precipitado alternativo (Chung, 1989).

Una aplicación de este método de precipitación de hidróxidos se ejemplifica, en el cromo aunque este requiere de un pretratamiento para reducir el cromo hexavalente a su forma trivalente y poder así incrementar el pH hasta aproximadamente 8 para precipitar el hidróxido cromico.

4.1.2.2. Precipitación de sulfuros.

La separación de los cationes por precipitación como sulfuros se fundamenta en los mismos principios que la separación como hidróxidos

1. Existen enormes diferencias entre las solubilidades de los sulfuros.
2. El equilibrio del sulfuro de hidrógeno,



Esta marcadamente influenciado por la concentración de ion hidrogeno en la disolución.

Ajustando el pH de la disolución, se puede, por tanto, controlar la precipitación de los sulfuros (Ayeres, 1970).

La precipitación de sulfuros tiene ventajas potenciales como una alternativa de la precipitación de hidróxidos. Las solubilidades de los sulfuros metálicos son menores que las correspondientes a los hidróxidos metálicos; los sulfuros metálicos no son anfotericos y el cromo hexavalente puede precipitarse en el proceso sin una etapa adicional de reducción. El proceso involucra la combinación de iones de metales pesados con un radical sulfuro, como se ilustra en la siguiente reacción de un metal bivalente con sulfuro ferroso:



La remoción de cromo hexavalente se realiza por medio de la reducción y la precipitación del cromo como hidróxido cromico en un paso simple:



Se utilizan varias fuentes de sulfuros, como el sulfuro de sodio (Na_2S) o el hidrosulfuro de sodio (NaHS); que son solubles y el sulfuro ferroso (FeS) que es levemente soluble.

Una desventaja de la precipitación de sulfuros es la generación de ácido sulfhídrico gaseoso tóxico, para evitar su evolución se debe cuidar mantener un pH superior a 8. Aun si el pH es alcalino, el ácido sulfhídrico puede emitirse por medio de una hidrólisis rápida donde la sal de sulfuro soluble se adiciona al agua.

Una segunda desventaja de la precipitación de sulfuros es la liberación del exceso de sulfuros en el afluente, el cual requerirá un post-tratamiento. Es necesario un exceso de sulfuro para que se complete la reacción.

Para minimizar la evolución de ácido sulfhídrico y el exceso de sulfuro libre se debe adiciona una sal de sulfuro soluble en un sistema cerrado con ventilación adecuada y una dosificación de sulfuro cuidadosamente controlada. Un exceso de 0.5 mg/litro de sulfuro libre puede mantener adecuadamente por este método (Chung 1989).

4.1.2.3 Precipitación de carbonatos

Para algunos metales, por ejemplo, cadmio y plomo; la precipitación de carbonatos puede producir concentraciones de metal en el efluente comparable con aquellas realizadas por precipitación de hidróxidos con los beneficios de un pH y una densidad de operación bajos y un lodo más filtrable. Se requiere un pH o mayor para la precipitación efectiva del hidróxido de plomo, pero pueden precipitarse como carbonatos a un pH de 7.5 a 8.5.

La precipitación de metales por carbonato de sodio (ceniza de soda o sosa comercial) se lleva a cabo como se muestra en el siguiente ejemplo, donde M representa el metal bivalente (Chung, 1989).



El proceso no es efectivo para todos los metales. En las pruebas realizadas por (Patterson et al. 1977) no indican mejoría en la calidad del efluente, pH de operación o características de lodo sobre la precipitación de hidróxidos para zinc y níquel.

4.1.2.4. Precipitación por Borohidruro de sodio.

El borohidruro de sodio es un agente reductor que puede emplearse para precipitar metales de la solución como metal elemental insoluble. La reacción dependiente del pH para un metal bivalente se ilustra con las ecuaciones simplificada



El proceso usualmente se lleva a cabo en un intervalo de pH de 8 a 11 para asegurar la eficiencia del borohidruro; ya que a un pH inferior a 8, el consumo de borohidruro se incrementa

como resultado de la hidrólisis del borohidruro contra el tiempo de reacción y la calidad del afluente.

El borohidruro de sodio tiene ventajas en la recuperación de metales de las soluciones residuales y es efectivo para la remoción de plomo, mercurio, níquel, cromo, cadmio y metales preciosos como el oro, plata y platino. Se encuentra disponible como un activo o como solución estabilizada de borohidruro de sodio en sosa cáustica (hidróxido de sodio). Generalmente se utiliza la solución cáustica ya que se maneja fácilmente con dispositivos de calibración química normalizados y equipo de almacenamiento (Chung, 1989).

4.1.2.5. Cementación.

La cementación es el desplazamiento y precipitación de un metal en solución por un elevador de metales (metal higher) en las series electroquímicas. Estrictamente hablando es más bien un proceso electroquímico que una precipitación química pura; pero se incluye como una alternativa viable a otros procesos de precipitación. El proceso puede utilizarse para remover y recuperar iones metálicos reducibles de corrientes residuales acuosas. Algunos ejemplos son la precipitación de la planta de las soluciones de procesos fotográficos, la precipitación del cobre de las soluciones de agua fuerte de circuitos impresos o efluentes de las fabricas de bronce y la reducción del cromo hexavalente en corrientes residuales para una subsecuente precipitación por cal. El uso de la cementación ofrece ventajas económicas importantes en comparación con otros métodos en situaciones en que el metal precioso como oro, plata, o cobre puede recuperarse empleando materiales reductores de desecho (Walters y Vitagliano, 1984).

4.1.2.6. Otros procesos de precipitación.

Existen otros procesos de precipitación que pueden considerarse para tratar residuos que contienen compuestos metálicos específicos, especialmente donde los residuos contienen un metal particular y se desea su recuperación.

Entre estos se encuentran los siguientes: Los cationes trivalentes como hierro, aluminio, y cromo pueden removerse selectivamente de una solución que contenga cationes monovalentes y bivalentes por precipitación de fosfatos; el bario puede precipitarse como sulfato de bario que es estable e insoluble además de ser no peligroso. El selenio puede recuperarse de soluciones residuales por reacción con bióxido de sulfuro para precipitar el selenio elemental, los selenuros pueden removerse por precipitación como sales de selenuro de hierro insolubles, y la plata puede precipitarse de la solución como cloruro de plata insoluble.

4.1.3. Consideraciones de diseño (Chung, 1989).

Las consideraciones de diseño y las alternativas para el uso de la precipitación para el tratamiento de residuos peligrosos se asocian con los propios procesos de precipitación con la naturaleza de los residuos peligrosos que contienen metales, el estado físico del residuo, la concentración de la corriente a tratar, pre o post-tratamiento requerido.

4.1.3.1. Segregación del residuo y preparamiento.

En el diseño de un sistema de precipitación para residuos que se originan de una variedad de fuentes, se debe llevar a cabo un tratamiento de efectividad si se agregan ciertos residuos que contienen los metales que son tratables por precipitación también contienen cianuro que debe removerse no solo por los requerimientos de disposición, sino también por que este actúa como agente complejante que inhibe la precipitación. Los residuos que contienen cromo hexavalente no pueden tratarse directamente por una precipitación de hidróxidos, ya que primero debe reducirse a su forma trivalente. El cianuro puede pre-tratarse por cloración alcalina y el cromo hexavalente puede reducirse a cromo trivalente por un agente reductor como el bióxido de azufre a un valor de pH bajo.

4.1.3.2. Pruebas de jarras

La naturaleza tan variable de los residuos peligrosos y el efecto sustancial que pueden tener sus constituyentes en el proceso de precipitación hacen necesaria una prueba para la selección de parámetros de diseño de proceso.

Estas "pruebas de jarras" realizadas a escala de banco en muestras de residuo pueden llevarse a cabo de manera simple y rápida para poder determinar las dosis de los agentes precipitantes pH óptimo, la facilidad de sedimentación de los precipitados, los requerimientos de agentes auxiliares de sedimentación, y las concentraciones de metales logradas en la sedimentación; estas pruebas, también pueden utilizarse para comparar los procesos alternativos de precipitación (Wentz, 1989).

4.1.3.3. Cal vs. Sosa cáustica.

Se pueden utilizar cal o sosa cáustica como fuente de iones hidróxidos para la precipitación de hidróxidos metálicos. Las diferencias que deben considerarse para realizar un criterio de selección son las siguientes:

La sosa cáustica es más costosa que la cal. Sin embargo, es más fácil su manejo y alimentación. La cal debe triturarse, estar en suspensión y almacenarse en un tanque agitado. Para evitar la obturación se realiza una alimentación intermitente en un circuito cerrado, bombeando del tanque de suspensión al punto de aplicación y regresándose al tanque. Algunas veces se usan mangueras de hule como líneas de alimentación, así los aglomerados pueden limpiarse fácilmente. Debido a los requerimientos, el costo de los sistemas de alimentación para la suspensión de cal puede ser substancialmente mayores que para la sosa.

Compensando el alto costo en el sistema de alimentación para la cal, el tamaño y costo de la separación de sólidos por corriente y el equipo deshidratado puede ser mayor para la sosa cáustica que para la precipitación por cal, debido a que el precipitado formado por la sosa cáustica generalmente no se sedimenta y se deshidrata tan bien como los formados con cal. Consecuentemente se requiere de grandes clarificadores y equipo de deshidratado para lograr una buena calidad del efluente. Por estas razones, la elección de cal o sosa para precipitación de

hidróxidos no debe hacerse únicamente sobre la base de costos de sistemas químicos y de alimentación para sistemas grandes. Se deben realizar pruebas para determinar las diferencias en la facilidad de sedimentación y deshidratación en los lodos y el efecto en los costos totales del sistema (Chung, 1989).

Las ventajas y desventajas de la precipitación por cal o por sosa cáustica se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 4.1.3.1. Ventajas y desventajas de la precipitación por cal y por sosa (Chung, 1989).

PRECIPITANTES		
		SOSA
VENTAJAS	CAL	
	Costo químico bajo Precipitado más sedimentable y filtrable	Más reactivo Fácilmente manejable
DESVENTAJAS	Su manejo es más difícil que la sosa Costo de equipo de alimentación mas alto Costo de mantenimiento mayor Si están presentes altos contenidos de sulfatos, se producen mas lodos.	Costo químico alto Se produce un precipitado menos sedimentable y filtrable Costos de clasificación y deshidratación mayores Más sólidos disueltos en efluente.

4.1.3.4. Calor de reacción.

Los residuos peligrosos que contienen metales y pueden tratarse por precipitación con soluciones ácidas relativamente concentradas. El tratamiento de estos residuos por precipitación, usualmente requieren de neutralización de un pH superior de 8. El calor de la neutralización exotérmica y de la reacción de precipitación puede producir un aumento substancial en la temperatura en el tanque de reacción y puede causar salpicaduras localizadas y emisiones de materiales volátiles en el punto de adición del reactante. Para asegurar una buena operación y protección del equipo de proceso es importante considerar este factor. El calor de reacción puede ocuparse en una o más de las siguientes maneras:

Dilución de los residuos concentrados, probablemente por agotamiento dentro de los residuos que contienen los metales diluidos.

Control de la velocidad de neutralización, por ejemplo: velocidad de alimentación del reactivo, evita el aumento excesivo en la temperatura del tanque de reacción. La temperatura de operación máxima para tanques de materiales plásticos es cercana a 65°C (150°F).

Adición de la suspensión de cal (disolución con agua si es necesario) al tanque de reacción antes de suministrar el residuo ácido. Esto reviste el tanque y lo protege de ácidos fuertes permitiendo la disipación del calor de reacción por toda la masa de la suspensión y del agua de dilución en el tanque.

Refrigeración del tanque de reacción externa o por aeración.

Ventilación adecuada de las emisiones.

Uso de un depósito superficial con gran área superficial para neutralización.

4.1.3.5. Precipitación de complejos metálicos.

Existen muchos complejos químicos que actúan como agentes complejantes, inhibiendo u obstaculizando el uso de los métodos de precipitación convencional para el tratamiento de residuos. Entre agentes complejantes más comunes que existen para los residuos que contienen trazas de metales son el amoníaco, cianuro y el ácido etileno diamino tetracético (EDTA). El pretratamiento por amoníaco por remoción de aire o de vapor y de cianuro por cloración alcalina pueden emplearse para remover y destruir estos materiales antes de la precipitación de hidróxidos; el EDTA puede precipitarse como ácido libre a un pH bajo.

Para romper los complejos metálicos se disminuye el pH de la corriente residual seguido de la adición de un agente reductor para llevar a los metales a su estado de oxidación más bajo que permite la precipitación de los metales. Se cree que el incremento drástico del pH provoca una variación en el equilibrio de disociación del complejo para producir iones metálicos no complejados que puedan precipitarse.

4.1.4. Coagulación y Floculación (Wentz, 1989).

Los procesos de precipitación de los metales pesados pueden tener una gran mejora por medio de la adición de varios compuestos químicos solubles en agua y polímeros que promuevan la coagulación y floculación; que se utilizan para separar sólidos suspendidos de líquidos, cuando sus velocidades de sedimentación normales son tan bajas para proporcionar una clarificación efectiva. Estos son dos mecanismos diferentes pero muy relacionados en la clarificación y deshidratación. La coagulación es la adición con un mezclado rápido de un coagulante para neutralizar cargas y colapsar las partículas coloidales para que puedan aglomerarse y sedimentarse. Las especies coloidales en las aguas residuales incluyen: arcilla, sílice (dióxido de silicio), metales pesados y compuestos orgánicos. Los coloides requieren de la coagulación para obtener un tamaño y una velocidad de sedimentación apropiados cuando se tiene un tiempo de sedimentación insuficiente en una planta de tratamiento para separar los sólidos suspendidos. Los coloides hidrofílicos pueden reaccionar con el coagulante empleado en el proceso de tratamiento y en consecuencia requieren de más coagulantes que los coloides hidrofóbicos, que no reaccionan químicamente con el coagulante.

La determinación de la naturaleza y la carga de la partícula es necesaria para definir que tan cerca las partículas pueden aproximarse unas de otras en un sistema coloidal. El "potencial zeta" es la medida de esta fuerza. Para coloides en agua con un pH entre 5 y 8, el potencial zeta se encuentra generalmente de -14 a -30 mV. Este potencial debe reducirse para que las partículas puedan unirse. A medida de que el potencial zeta disminuye, las partículas se aproximan más cercanamente, incrementando la probabilidad de colisión. En un sistema de clarificación convencional a un pH entre 6 y 8, los coagulantes proporcionan las cargas positivas para reducir el potencial zeta negativo. La coagulación generalmente se presenta a un potencial zeta ligeramente negativo, así que no requiere una neutralización de carga completa. El potencial de la observación del movimiento de una partícula bajo microscopio. Sin embargo, para seleccionar el mejor coagulante, el estimado del potencial zeta debe respaldarse en resultados de pruebas de agitación ya que estas pruebas indican mejor la situación real.

Algunos coagulantes comúnmente empleados en el tratamiento de corrientes residuales acuosas son el alumbre $\langle \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rangle$, cloruro férrico (FeCl_3) y el sulfato férrico $\langle \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rangle$. Se requiere de mezclado para ayudar a la adición de un coagulante para destruir la estabilización en el sistema coloidal. Las partículas que se aglomeran deben tener colisiones y el mezclador las promueve. La frecuencia y el número de colisiones de las partículas es importante en la coagulación. En el agua con poca turbidez, puede requerirse de la adición de sólidos como la arcilla o el reciclado de sólidos sedimentados para incrementar el número de colisiones entre partículas.

El uso de polímeros orgánicos es a menudo más efectivo que el uso de alumina o sales de hierro para provocar la coagulación. Estos coagulantes también suscitan la *floculación*, que es la aglomeración de las partículas coloidales que se han sometido a tratamientos de coagulación. La formación de floculos se estimula por un mezclado suave de partículas coloidales coaguladas bajo condiciones controladas de pH para producir partículas de gran tamaño, de tal modo que se mejora la eficiencia de los pasos de deshidratados subsecuentes.

La floculación requiere de una agitación suave para permitir la formación de puentes del floculante químico entre las partículas coloidales aglomeradas para formar grandes cantidades de floculos sedimentables; altas velocidades, los romperían en partes, por lo que son indeseables ya que rara vez regeneran a su tamaño y resistencia óptima. La floculación no solo aumenta el tamaño del floculo, sino que también permite velocidades de deshidratación de lodos y suspensiones debido a la estructura menos gelatinosa de los floculos.

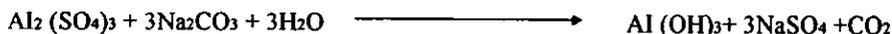
El alumbre y las sales de hierro funcionan como coagulantes y floculantes por formación de especies cargadas positivamente a un pH entre 6 y 7, esta reacción de hidrólisis produce hidróxido de aluminio o férrico, gelatinoso e insoluble. Sin embargo, los lodos producidos son difíciles de deshidratar ya que son muy sensibles al pH. Si el pH no está en un valor adecuado, estos coagulantes raramente inducirán una clarificación adecuada, se emplea con más frecuencia al sulfato de aluminio ya que es más económico.

Aun cuando, el silice (dióxido de silicio) mejora el funcionamiento del alumbre de las sales de hierro como coagulantes y floculantes, el desarrollo de polímeros orgánicos llamados

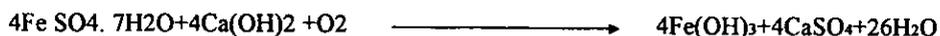
polielectrolitos resultaron una contribución aun mas importante. Los polietctrolitos son polimeros de largas moléculas orgánicas solubles en el agua; son compuestos orgánicos, cuya naturaleza iónica juega el papel más importante en su funcionamiento. Estas moléculas reaccionan con material coloidal en agua por neutralización de la carga y por formación de floculos (Fritz y Schenk, 1979). Los factores principales que afectan la coagulación y floculación de aguas residuales son los sólidos suspendidos, pH dosificación y la naturaleza del coagulante. El agua residual debe ser alcalina por sulfato de aluminio para producir hidróxido de aluminio.



Si el agua residual no tiene la suficiente alcalinidad para reaccionar con alumbre, este debe adicionarse en forma de hidróxido de calcio (cal) o carbonato de sodio.



El tratamiento con sulfato ferroso también requiere una alcalinidad en el agua residual. La cal se adiciona usualmente para incrementar el pH arriba de 9.5 donde los iones ferrosos se precipitan como hidróxido férrico:



4.2. NEUTRALIZACION

Muchas operaciones de manufactura y proceso producen efluentes que son ácidos o alcalinos en su naturaleza. La neutralización de una corriente residual excesivamente ácida o básica es necesaria en una variedad de situaciones (Kiang y Metry, 1982) por ejemplo:

Para prevenir la corrosión de metales y/o daño a otros materiales de construcción.

Para proteger la vida acuática y el bienestar de los seres vivos.

Como tratamiento preliminar.

Para proporcionar un pH neutral a aguas de reciclado, proceso o de alimentación a calderas.

El tratamiento de ajuste de pH puede también emplearse para romper emulsiones para insolubilizar ciertas especies químicas o para controlar la rapidez de reacciones químicas, e.g. cloración.

Este tipo de tratamiento químico más común ya que la corrosividad es una característica de muchos residuos y frecuentemente es función del pH, ajustando la acidez o alcalinidad de un material a un intervalo neutral puede eliminar frecuentemente el peligro específico asociado con el residuo. Este tratamiento no produce una destrucción efectiva del residuo, pero disminuye su peligrosidad y lo hace más apropiado para un tratamiento adicional y una consiguiente disposición segura en el ambiente (Phifer y Mc Tighe, 1988).

La neutralización, es simplemente la interacción de un ácido con una base. En soluciones acuosas, la acidez y alcalinidad se definen con respecto al pH, donde el $\text{pH} = -\log \langle \text{H} \rangle$ y a una temperatura ambiente $\text{pH} = 14 + \log \langle \text{OH} \rangle$. En un sentido estricto, la neutralización es el ajuste de pH a 7, en que el nivel de concentraciones de iones hidrógeno e hidróxido son iguales (Kiang y Metry, 1982).

La neutralización de un residuo que es un ácido o una base involucra la adición de una sustancia química para cambiar el pH hasta un nivel neutro en el intervalo de 6 a 8. Frecuentemente las aguas residuales industriales pueden ser ácidas o básicas y pueden requerir neutralización antes de cualquier tratamiento o de liberarlo a un sistema de alcantarillado municipal.

Algunas veces es factible mezclar una corriente residual ácida a una corriente residual básica en un molde de igualación; sin embargo, será necesario neutralizar los residuos ácidos con una base y neutralizar los residuos de pH alto con un ácido (Wentz, 1989), de acuerdo a la ecuación:



4.2.1. Principios de operación (Kiang y Metry, 1982).

Es factible que la neutralización se lleve a cabo en tanques, lagunas, columnas absorbedoras etc., en operaciones discontinuas o de flujo continuo, dependiendo en parte del volumen y velocidad del flujo.

La adición del agente neutralizante se monitorea y ajusta por mediciones y control del pH y adicionar la dosis requerida de ácido o base. En un sistema a flujo continuo, monitores automáticos verifican la acidez o alcalinidad y controlan la alimentación del agente neutralizante. Una corriente con grandes fluctuaciones en el pH pueden estar precedidas por un tanque de igualación que producirá un efluente mas homogéneo con un intervalo de pH mas reducido.

La selección del agente neutralizante se realiza tomando en cuenta una serie de factores como el económico, utilidad y compatibilidad del proceso.

El proceso de neutralización esta sujeto a la influencia de la temperatura. Generalmente, en las reacciones base-agua, el incremento de la temperatura de los reactantes aumenta la velocidad de reacción. En neutralización, la interacción de un ácido con un álcali es una reacción exotérmica con un incremento en su temperatura. El valor promedio de calor liberado durante la neutralización de soluciones diluidas de ácidos o bases fuertes es 13360 cal g/mol de agua producida. Controlando la velocidad de adición del reactivo de neutralización se puede disipar el calor producido y minimizar el incremento de temperatura. Para cada reacción, la temperatura final depende de la temperatura inicial, las especies químicas que participan en la reacción. Soluciones concentradas pueden producir grandes aumentos en la temperatura; esto puede provocar la ebullición y salpicaduras de la solución y un ataque químico a los materiales de los reactores.

En la mayoría de los casos, una planeación apropiada del esquema de neutralización con respecto a la concentración del fluyente de neutralización, la velocidad de adición, tiempo de reacción y diseño de equipo evitará el problema de calor.

Los productos de neutralización pueden ser líquidos, sólidos, gases o una combinación de estos. La forma física del producto no esta relacionada a la forma física de los reactantes, pero si a su composición química y a su medio. Las especies químicas presentes en las especies neutralizadas pueden incluir componentes originales de la corriente residual, así como el material del agente neutralizante. Las concentraciones de las especies individuales dependen de la solubilidad de los productos formados durante la reacción. Por ejemplo, la neutralización del ácido clorhídrico con cal produce cloruro de calcio disuelto como producto remanente en la corriente; sin embargo, la neutralización del ácido sulfúrico con cal produce sulfato de calcio sólido como suspensión o lodo.

En caso donde un producto sólido este presente, es necesario un tratamiento adicional para separar el material. Los productos gaseosos pueden ser tóxicos como el ácido sulfhídrico. Se debe tomar precauciones con el contenido y disposición de vapores peligrosos si no se puede evitar su formación (Kiang y Metry, 1982)

4.2.2. Equipo

El equipo requerido es tan variado como las reacciones de neutralización; algunos ejemplos indicaran la amplitud de posibilidades: Torres de absorción para neutralizar el flujo ácido de gas con un álcali acuoso (depuradores venturi), lechos filtrantes de gránulos de piedra caliza para neutralizar ciertos residuos líquidos ácidos y sistemas de aeración para introducir dióxido de carbono a las corrientes alcalinas.

La operación más común es la adición de un compuesto químico en una forma sólida o líquida directamente a la corriente de agua residual, el equipo requerido para esta forma de tratamiento es muy simple; tanques de almacenamiento y de reacción con agitadores y sistemas de distribución. Frecuentemente, la neutralización se realiza en series de reactores para proporcionar un mejor control de pH final.

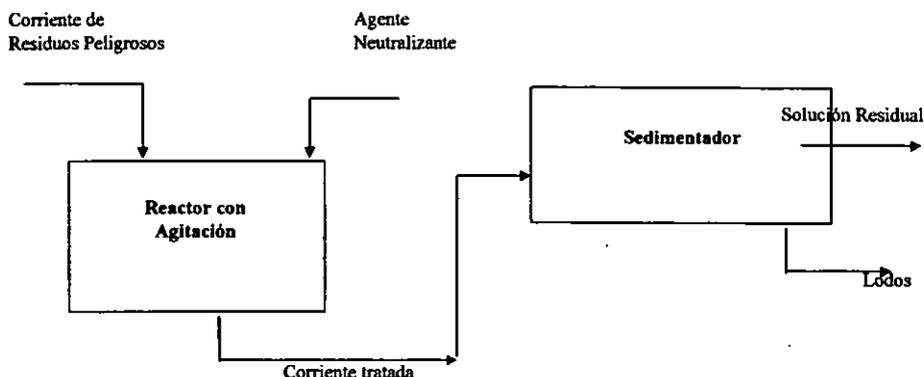


Figura 4.2. Proceso de Neutralización

Se debe contar con una instrumentación apropiada e incluir medidores de pH así como dispositivos de bombeo de muestras.

La alimentación del agente neutralizante puede regularse automáticamente por una unidad de monitoreo de pH dependiendo de los requerimientos del sistema.

Las instalaciones de diseño y almacenamiento dependen de los reactivos químicos empleados. Las soluciones ácidas y cáusticas pueden almacenarse en lugares abiertos, la cal viva debe mantenerse en sitios impermeables. Sistemas de distribución dependiendo de la forma física de los reactivos se debe incluir. Los líquidos pueden transportarse por medio de bombas y las suspensiones por la gravedad en tuberías y bombas. Es necesario equipo auxiliar como recipientes de igualación, clarificadores o sistemas de remoción de vapor dependiendo del sistema específico de neutralización (Kiang y Metry, 1982).

Los materiales de construcción deben ser resistentes a la corrosión y requieren sistemas que permitan temperaturas elevadas, ya que se podría producir condiciones de operación inseguras y daños al equipo de proceso (Wentz, 1989).

En muchos casos, las concentraciones de los reactivos son importantes en la selección del material apropiado empleando en bombas, tuberías, tanques etc.

Algunos ejemplos de soluciones corrosivas a temperatura ambiente (Asociación química de Washington, 1974) son:

Acido sulfúrico (75-95%): plomo
(< 10%): plomo o caucho

Acido clorhídrico (conc. O diluido): caucho

Hidróxido de sodio(concentrado): caucho
(diluido): caucho, acero al carbón o hierro

Otros materiales de construcción menos comunes son: Vidrio, aleaciones de materiales, plástico como el PVC y maderas (Kiang y Metry, 1982).

4.2.3. Aplicaciones

La neutralización tiene una amplia aplicación en el tratamiento de residuos acuosos que contienen ácidos fuertes, como el ácido sulfúrico y el clorhídrico o bases fuertes como el hidróxido de amonio.

Las aguas residuales ácidas pueden neutralizarse con cal apagada $\langle \text{Na}_2\text{CO}_3 \rangle$. La reacción es la más empleada en la neutralización de ácidos, ya que es más barata que otras bases. Las aguas residuales alcalinas pueden neutralizarse con un ácido mineral fuerte como el H_2SO_4 o el HCl con CO_2 . La reacción con ácidos minerales es rápida. Para ambas se utilizan recipientes con agitación y sensores de pH que controlan la velocidad de alimentación.

La neutralización de aguas residuales alcalinas con CO_2 , generalmente consiste de burbujas de CO_2 en el fondo del tanque de neutralización. De esta manera se forma ácido carbónico (H_2CO_3) que reacciona con las sustancias alcalinas.

El proceso puede emplearse a materiales no acuosos, (por ej, fenoles ácidos, que son insolubles con agua). Aun cuando la neutralización es un fenómeno de fase líquida puede aplicarse también a corrientes residuales sólidas y gaseosas. Los gases pueden manejarse por absorción. Los lodos son tratables por ajuste de pH, aunque la viscosidad del material complica el proceso de mezclado y el contacto entre el ácido y el álcali que es esencial para el tratamiento. Sólidos y polvos que son sales ácidas o básicas también pueden neutralizarse si se disuelven. La neutralización puede emplearse para tratar corrientes residuales inorgánicas y orgánicas; se utiliza para precipitar iones de materiales pesados como Zn, Pb, Hg o Cu, adicionando un álcali

(generalmente cal) a una corriente residual. Los compuestos orgánicos que pueden tratarse incluyen ácidos carboxílicos, sulfúricos, fenoles y muchos otros materiales.

La neutralización es un proceso de tratamiento de técnicas ya demostradas y de cierta factibilidad económica, a escala real la utilizan una variedad de industrias, en la siguiente tabla se ilustran algunas de ellas:

TABLA 4.2.1. Industrias que utilizan neutralización

INDUSTRIA	pH DE SUS AGUAS RESIDUALES
Pulpa y papel	Acido y básico
Productos Lácteos	Acido y básico
Textiles	Básico
Farmacéuticos	Acido y básico
Curtido y acabado de piel	Acido y básico
Refinamiento de petróleo	Acido y básico
Molienda de granos	Acido y básico
Frutas vegetales	Acido y básico
Bebidas	Acido y básico
Materiales plásticos y sintéticos	Acido y básico
Decapado de acero	Acido
Subproductos de coque	Básico
Acabado de metales	Acido y básico
Compuestos químicos orgánicos	Acido y básico
Compuestos químicos inorgánicos	Acido y básico
Fertilizantes	Acido y básico
Productos de gas industrial	Acido y básico
Productos de cemento, cal y concreto	Acido y básico
Generación eléctrica y de vapor	Acido y básico

4.3 HIDROLISIS

4.3.1. Principios de hidrólisis

La hidrólisis como proceso químico se ha utilizado desde los primeros días de la manufactura del jabón. La adición de un álcali para neutralizar grasas calientes en la producción de jabón a un se utiliza. Los procesos que involucran la hidrólisis son comunes en la industria, aun cuando tienen diferentes aplicaciones (por ejemplo la hidrólisis de grasas se denomina saponificación). Los procesos hidrolíticos tienen aplicaciones de manufactura comercial como diversas industrias alimenticias, papeleras y petroquímicas (Kiang y Metry 1982)

Las reacciones hidrolíticas inorgánicas en que las sales reaccionan con agua para formar ácidos y bases son generalmente el inverso de la neutralización. Las sales metálicas trivalentes de aluminio o fierro se someten a diferentes mecanismos de hidrólisis; durante una serie de reacciones con agua, se forman varios óxidos de hidruro multivalentes (USEPA,1974). Estas especies cargadas son importantes en la formación de floculos y en el tratamiento por coagulación de aguas turbias.

Sin embargo el agua por si sola puede llevar acabo la hidrólisis, la mayoría de los procesos comerciales emplean presiones y temperaturas elevadas para promover la reacción. Los ácidos, álcalis y enzima son usados comúnmente como catalizadores y aunque el álcali también pueda participar como un reactante estequiométrico. Las reacciones hidrolíticas pueden agruparse en cinco tipos (USEPA,1974):

- 1.- Hidrólisis pura con agua sola
- 2.- Hidrólisis con ácido acuoso, diluido o concentrado
- 3.- Hidrólisis con álcali acuoso, diluido o concentrado
- 4.- Fusión de álcali con poca o sin agua libre pero a elevadas temperaturas, la reacción es la misma en la clase 3
- 5.-Hidrólisis con enzimas como catalizador. Por ejemplo, en la degradación biológica de carbohidratos, grasas y proteínas, la hidrólisis por encima es a menudo el primer paso para degradar estos compuestos a un tamaño tal que pueda pasar la membrana celular de la bacteria.

Los agentes para la hidrólisis ácida mas empleados son el ácido clorhídrico y el sulfúrico, pero en muchos otros son de uso potencial (ácido fórmico, oxalico, benzensulfurico etc.).

La hidrólisis alcalina utiliza NaOH frecuentemente pero los carbonatos álcalis, así como los compuestos apropiados de potasio, calcio, magnesio, y amonio podrian encontrar aplicaciones.

4.3.2. Aplicación para el tratamiento de residuos.

La hidrólisis se puede realizar en un equipo sencillo (en tanques abiertos, por lotes) o en equipos mas complicados (flujo continuo en grandes torres). El manejo de ácidos fuertes y de álcalis requiere de precauciones, las reacciones que se llevan a cabo a presiones y temperaturas elevadas necesitan control y monitoreo estricto del proceso.

Como proceso de tratamiento para residuos peligrosos, la hidrólisis se puede aplicar en una amplia variedad de formas físicas. Puede adaptarse al manejo de líquidos, gases, y en sólidos. Con pocas excepciones, la hidrólisis no puede ser promisorio para la disposición de materiales inorgánicos; sin embargo es de gran importancia para compuestos orgánicos aromáticos y alifáticos. Tales como ésteres, éteres, carbohidratos, ácido sulfúrico, compuestos halogenados, fosfatos y nitrilos.

El costo de capital varía considerablemente dependiendo del equipo. Los costos de operación también varían como resultado de la severidad requerida de las condiciones de operación. Temperaturas y presiones elevadas llevan a incrementar los costos de energía para calentamiento por electricidad y/o vapor. El costo de materias primas generalmente es reducido.

Una desventaja potencial de la hidrólisis es la posibilidad de formación de productos de reacciones indeseables. Frecuentemente, será necesario conducir una investigación preliminar (a escala laboratorio) de la reacción, para determinar la temperatura, precisión, tiempo de reacción, agente hidrolizante y concentración apropiadas. También debe estudiarse, las rutas de reacción más probables en la toxicidad de cualquier producto suspendido (Kiang, 1989).

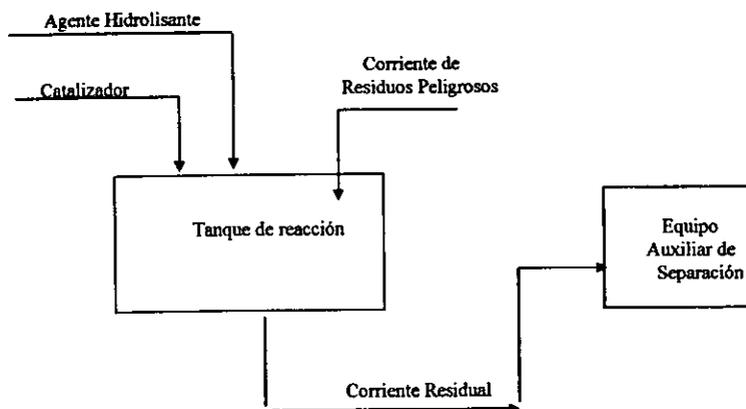


Figura 4.3. Proceso de hidrólisis

4.4. FOTOLISIS

4.4.1. Principios fotoquímicos

El proceso fotoquímico ocurre continuamente en la atmósfera y en la superficie de la tierra. Es un proceso ambiental natural que se presenta diariamente, degradando numerosos compuestos orgánicos en la superficie del suelo, en la atmósfera y en varios cuerpos del agua.

La radiación ultravioleta que llega a la superficie de la tierra esta limitada a longitudes de onda mayores de 295nm, ya que el oxígeno atmosférico absorbe las longitudes inferiores (Willard, 1974).

A continuación se describirán los procesos fotoquímicos que pueden emplearse para fotodegradar residuos peligrosos satisfactoriamente. Varias técnicas como el uso de sensibilizados y fuentes de luz comerciales muy intensas que eliminan la limitación de la longitud de onda de la luz del sol, se hace la fotodegradación de residuos peligrosos un proceso viable (Kearney y Mazzochi, 1989).

4.4.2. Definiciones y reglas

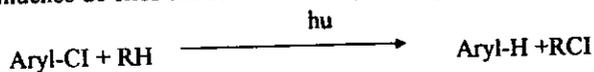
En una reacción fotoquímica solo la luz absorbida es efectiva para producir un cambio fotoquímico (Ander y Sonesa, 1984). Por lo tanto debe haber un transplante entre el espectro de absorción de las especies reactantes y en el aspecto de emisión de la fuente de luz para llevar a cabo una reacción fotoquímica directa (Clavert y Pitts 1966). En los casos donde no exista absorción o en el estado excitado que se requiere no sea disponible via irradiación directa entonces se debe emplear un proceso llamado sensibilización, el reactante de interés no se irradia directamente se emplea un material secundario llamado sencibilizador. Este por lo regular es una molécula cuyo estado excitado contiene de 4 a 5 Kcal/mol más de energía que aquel del substrato (Kearney y Mazzochi, 1989). La transferencia de energía es exotérmica y se realiza en cada reacción y su velocidad esta controlada por difusión. El uso de sencibilizadores es una forma conveniente de lograr el estado de triplete de las moléculas tal como los alcanos (Kearney y Mazzochi, 1989). El estado excitado electrónicamente de un estado de alta energía potencial que puede sufrir una variabilidad de procesos en el curso de la desexcitación. En este proceso nos interesa principalmente la reacción y en este contexto los procesos competitivos por ejemplo, la fluorescencia, que es la emisión inmediata de la luz en una molécula después de haber absorbido radiación y la fosforescencia, que es una emisión diferida en la energía absorbida (Willard, 1974) son indeseables puesto que se desperdicia luz, dado como resultado un decremento en la eficiencia. Un parámetro importante en la determinación de la eficiencia de una reacción fotoquímica en la producción del quantum, la cual se define como la relación del numero de moléculas de material sometido al procedimiento con respecto al numero de quanta de luz absorbida. La producción de quantums para la formación del producto puede variar de cantidades múltiples muy pequeñas a valores muy altos a procesos de cadenas térmicas fotoiniciadas (por ejemplo la fotocloración y la fotopolimerización).

El equipo fotoquímico consiste de dos componentes: un recipiente que contiene en material a irradiar y una fuente de luz. La mayoría de los recipientes son de vidrio o de sílice fundido y son de dos diseños básicos; aquellos en que la fuente luminosa esta sumergida en el medio de reacción y aquellos en que la fuente luminosa esta externa al medio. Existen tres tipos principales de lamparas de resonancia de mercurio que se emplean como fuente de luz que producen energía en la región ultravioleta (Willard, 1974) y se describen a continuación:

Tabla 4.4.1 Características de operación de las lamparas de resonancia de mercurio (Kearney y Mazzochi, 1989)

Fuente luminosa	Presión baja	Presión media	Presión alta
Presión de operación del mercurio	10m	30 cm	100atm
Tiempo de vida esperado del mercurio	De 2000 a 10 000 h	1000h	200h
Emisiones principales	254nm	254,265,297, 302,313,366 nm	Continua con absorción propia a 254 nm

La fotólisis se emplea como método de destrucción de ciertos herbicidas y pesticidas, debido a que el uso extenso de estos ha llegado a infiltrarse en el agua subterránea. Probablemente unas de las reacciones más importantes en la fotodegradación de pesticidas es la reacción defotodeshalogenación, debido a que muchos de los materiales de interés están alojenados y muchos de ellos son recalitrantes (Brunce y Ravenal, 1977).



Esta reacción generalmente involucra la irradiación de un haluro en la presencia de una fuente de hidrógeno resultando en la deshalogenación del sustrajo. Aparentemente son dos los mecanismos que se presentan en la reacción de fotodeshalogenación. El primero es la excitación sencilla seguida por la división homolítica del enlace carbono-halógeno para producir los radicales arilo a halógeno. El segundo proceso consiste en una transferencia de electrón inicial para dar anion arilo, que expelle iones hularos formando el radical arilo que procede a productos a través de un proceso normal (Kearney y Mazzochi, 1989)

4.4.3. Fotólisis combinada con otros procesos de dispersión

La fotólisis de muchos compuestos aromáticos conduce a una fragmetación incompleta del anillo. Algunos de los productos de la fotólisis de pesticidas puede presentar problemas toxicologicos potenciales (Aun cuando se piensa que son menos tóxicos que el material original). En consecuencias se debe contar con un proceso de tratamiento secundario que mineralice los fotoproductos a CO₂, H₂O y Cl. Se pueden utilizar metabolismos microbianos selectos y microorganismos de ingeniería para realizar la destrucción completa de algunos fotoproductos

generados por la radiación ultravioleta. (por ejemplo, los fotoproductos del TNT fueron rápidamente metabolizados a CO_2 en suelos). Como en este caso, muchos fotoproductos son más populares y biodegradables que el compuesto original y por consiguiente más susceptible al metabolismo microbiano.

Se puede concluir que un proceso de disposición de dos etapas, ofrece las ventajas de ambos y pueden asegurar la destrucción de una sustancia tóxica aun cuando los procesos independientes no tendrán los mismos resultados (Kearney y Mazzochi, 1989).

El incremento de la producción de quantums en varios procesos mediante el uso de sensibilizadores y otras técnicas para optimizar el sistema puede ser efectuada en la minimización de los costos (Kearney y Mazzochi, 1989).

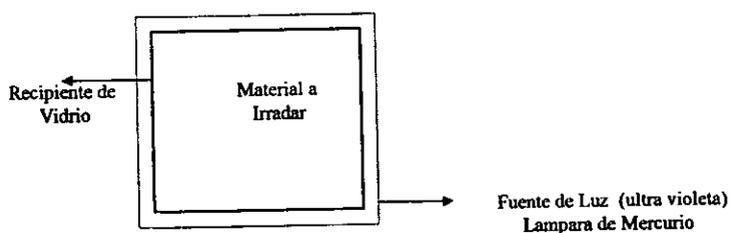


Figura 4.4. Proceso de Fotólisis

4.5. OXIDACION Y REDUCCION QUIMICA

Las reacciones de oxidación-reducción son aquellas en las cuales el estado de oxidación de un reactante aumenta mientras el estado de oxidación del otro disminuye.

Cuando se quitan electrones de un ion, átomo o molécula, la sustancia se oxida, cuando los electrones se adicionan a una sustancia, esta se reduce. Cuando los átomos metálicos (e.g.,Zn) pierden electrones, se dice que se oxidan. Si los iones metálicos toman electrones, se convierten al átomo metálico (Zn) los iones se reducen.

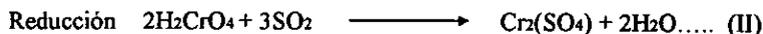
Las reacciones de oxidación-reducción "redox" tienen un papel importante en el tratamiento de residuos, debido a que se utilizan en el tratamiento de residuos que contienen trazas de metal y de residuos tóxicos inorgánicos tal como los residuos que contienen metales, sulfuros, cianuros y cromo y también en el tratamiento de algunos compuestos tales como fenoles, pesticidas, etc.

Ya que estos procesos de tratamiento envuelven reacciones químicas, generalmente los reactivos están en solución. Sin embargo, en algunos casos se hace reaccionar una solución con un sólido o un gas levemente solubles (Fochtman, 1989).

4.5.1. Principios de la oxidación-reducción.

Como ya se menciono, las reacciones químicas de oxidación - reducción son aquellas en las que el estado de oxidación de un reactante aumenta y el estado de oxidación del otro disminuye.

Dos reacciones muy comunes son:



En la reacción (I) el estado de oxidación del ion cianuro (CN) de nitrógeno se incremento de 1+, y el estado de oxidación del oxígeno disminuyo de -1 a -2 .

En la reacción (II) el estado de oxidación del cromo se redujo de +6 a +3, y el estado de oxidación de azufre aumento de +4 a +6 (Fichtman, 1989).

4.5.2. Oxidación

La oxidación química es ampliamente usada para tratar residuos peligrosos y no peligrosos. La tecnología esta bien establecida y representa un medio seguro de tratamiento que es fácilmente monitoreado y controlado. Aun cuando la oxidación química es mas apropiada para el tratamiento de líquidos también se puede usar para suspensiones y lodos. Debido a que los agentes oxidantes no son selectivos y representan la principal porción del costo de tratamiento,

este tipo, es más apropiado para residuos con un bajo contenido de compuestos orgánicos. Existe una gran variedad de agentes oxidantes.

Los residuos orgánicos que se han tratado por oxidación química son: fenoles, aminas, mercaptanos y clorofenoles. Sin embargo, algunos compuestos orgánicos son resistentes a la oxidación de la mayoría de los agentes oxidantes a temperaturas y presiones ambientales, por lo que probablemente requieran de un incremento en la temperatura, el uso de un catalizador o de luz ultravioleta (Fochtman, 1989).

4.5.3. Reducción.

La reducción química se puede utilizar para el tratamiento de constituyentes de residuos peligrosos. En el tratamiento de residuos generales la reducción mas aplicada es la del cromo (VI) a cromo (III) (Noyes Data CO, 1982). Ya que el Cr^{3+} es mucho menos tóxico que el Cr^{6+} y puede precipitarse como hidróxido relativamente insoluble para una posterior remoción.

Aunque la reducción química pueda llevar los metales a su estado elemental para su recuperación, este proceso tiene aplicaciones limitadas. Parece que la reducción a un metal elemental se utiliza ampliamente como norma de pretaratoamiento adicional a las descargas restringidas de metales, para así hacer publicas las plantas de tratamiento de agua residual. Para la reducción del cromo se usan generalmente el bióxido de azufre y el sulfato ferroso (Fochtman, 1989).

4.5.4. Procesos de oxidación-reducción.

El tratamiento de residuos por oxidación se puede realizar por procesos continuos y semicontinuos, ambos emplean equipo similar ya que involucran la mezcla de dos líquidos acuosos, el residuo y el tratamiento químico o el contacto de una solución acuosa con gas. Algunas reacciones son rápidas, del orden de 1 a 2 seg., y pueden llevarse a cabo en un reactor tal como la oxidación del bisulfito de sodio por hipoclorito de sodio.

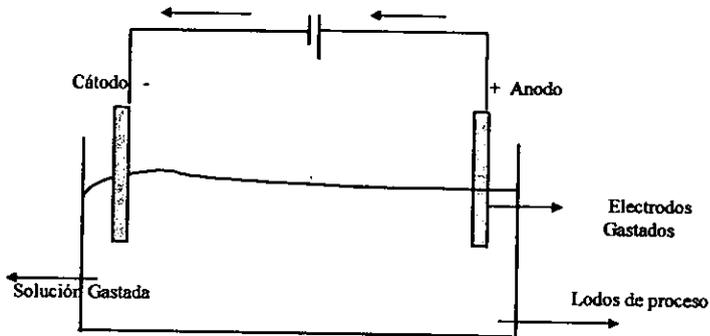


Figura 4.5. Proceso de Oxidación-Reducción

La mezcla de los reactantes en la tubería da como resultado una reacción rápida que puede monitorearse por los aumentos en la temperatura y el potencial oxidación-reducción. Las velocidades de reacción se incrementan a temperaturas elevadas aun cuando se requiere de un incremento en la energía y temperatura superiores a 100°C (212 °F) y equipo de presión; estos cambios en el proceso deben tomarse en cuenta en los costos de operación y en el incremento del capital (Fochtman, 1989).

4.5.5. Reactivos oxidantes.

A un cuando existen muchos compuestos químicos que son agentes oxidantes, solo algunos de ellos se utilizan para el tratamiento de residuos. Estos oxidantes varían en el potencial de oxidación, conveniencia, costo y la formación de subproductos. Los agentes oxidantes más comunes son los siguientes:

4.5.5.1. Hipoclorido de sodio.

Probablemente, el hipoclorito de sodio es el agente oxidante más utilizado. En solución acuosa es fácilmente transportado, almacenado y medible en el sistema de reacción.

Uno de los principales usos del cloro o de las soluciones de hipoclorito es para el tratamiento de residuos que contienen cianuros de la extracción de minerales, manufactura de compuestos químicos, orgánicos sintéticos y el acabado de metales. Los residuos de acabado de metales son los más numerosos y provienen del agua de enjuagado, de la solución de proceso gastada y de los derrames. El cianuro se oxida a primero a cianatos aun pH alto, generalmente a 11. La reducción del pH a 6 convierte el cianato a bicarbonato y nitrógeno.

Los costos capitales para las unidades de tratamiento de recuperación de cianuros son aproximadamente a 0.76 m³/día (200 gpd) \$ 10 000 dólares estadounidenses más la instalación. Las unidades continuas con capacidades de 0.076 m³/min. (200 gpm) tienen un costo de \$ 50 000 dólares estadounidense mas la instalación. Los costos de tratamiento están en el rango de \$5.50 a \$ 15.40 dólares por Kg. de cianuro para el tratamiento sobre el sitio y de \$3.0 a \$4.50 dólares estadounidenses por Kg. para el tratamiento fuera de sitio. Los costos son muy dependientes del consumo químico.

4.5.5.2. Peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno esta disponible como una solución de agua incolora a concentraciones de 30 a 70% en peso. Es un agente oxidante fuerte que libera oxígeno y calor durante su descomposición. Para soluciones a altas concentraciones se requiere de precauciones en su manejo.

La mayoría de las aplicaciones industriales lo utilizan en concentraciones de 35 a 70% en peso. Se utiliza para la oxidación de aguas residuales fenolicas y para el tratamiento del efluente de las fábricas de papel, barrenadoras de lodos y otros tipos de aguas residuales orgánicas.

En la manufactura del peróxido de hidrógeno se adicionan inhibidores especiales para impedir la descomposición durante su almacenamiento; cantidades pequeñas de metales pueden actuar como catalizadores en su reacción de descomposición. Por lo que con un inhibidor tiene una velocidad de descomposición en tanques grandes menor de 1 % por año a temperatura ambiente y en tambores, de menos del 2%.

Las soluciones de peróxido de hidrógeno pueden analizarse por reacción con permanganato de potasio, es un agente oxidante relativamente seguro y tiene aplicación en el tratamiento de muchos residuos industriales incluyendo cianuros, formaldehído, ácido, sulfhídrico, bióxido de azufre, óxido nítrico y bióxido de nitrógeno.

4.5.5.3. Hipoclorito de calcio

El hipoclorito de calcio contiene aproximadamente el 65% de cloro disponible, esta disponible en forma de gránulos o en tabletas. Es fácilmente manejable y ofrece algunas ventajas sobre otros oxidantes a este respecto a temperaturas superiores a 177°C (351 °F) se descompone rápidamente con evolución de oxígeno y calor; si se mantiene por varios días a temperaturas más altas de 57 °C (135 °F) puede provocar su descomposición. Debido a que el oxígeno y el calor produce su descomposición, la contaminación con sustancias orgánicas puede causar una reacción química que puede provocar un incendio de gran intensidad.

Todos los oxidantes deben almacenarse en forma separada de materiales que reaccionen con ello, tal como ácidos, propelentes, explosivos, solventes, pesticidas, productos de pinturas, productos químicos utilizados en hogares como aceites, brebajes, jabones y detergentes como también materiales orgánicos.

El hipoclorito de calcio se ha utilizado para el tratamiento de algunos residuos industriales, como el tratamiento de soluciones de cianuro, particularmente cianuros de cobre o de níquel. También se le ha encontrado utilidad en la limpieza de equipos, en la fabricación de papel, en el blanqueo de las tinturas de papel, en el tratamiento del agua de refrigeración industrial, en el tratamiento de agua de albercas y de estanques de langosta y en algunas áreas de preparación de alimentos como en el manejo de huevos, peces, azúcar, carnes y productos derivados de la leche.

4.5.5.4 Permanganato de potasio

El permanganato de potasio se encuentra disponible como cristales o gránulos purpúreos oscuros con una apariencia metálica. Algunas veces se utiliza un aditivo para mejorar sus propiedades de flujo, el cual da un aspecto grisáceo. El permanganato de potasio es un oxidante fácilmente manejable y presenta muy poco peligro a la salud.

El permanganato de potasio se usa en solución acuosa, se recomienda que se almacene en sitio fríos y secos ya que se presentan reacciones violentas en condiciones no favorables, por ejemplo: cuando se combinan con calor, las soluciones concentradas de permanganato y agentes reductores o cuando el permanganato de potasio seco se pone en contacto con compuestos

orgánicos líquidos. Si el permanganato de potasio sólido se pone en contacto con ácido sulfúrico concentrado o peróxido de hidrógeno pueden ocurrir explosiones.

También puede reaccionar violentamente con polvos metálicos, azufre elemental, fósforo, carbón, ácido clorhídrico, hidrazina e hidruros metálicos. Se debe evitar el contacto con todos los materiales orgánicos.

El permanganato de potasio se ha utilizado para controlar fenoles y otros contaminantes industriales, además de material orgánico e inorgánico en corrientes de aguas residuales. Se ha usado en la remoción de hierro soluble y manganeso encontrado en aguas de minas ácidas, destruye muchos de los compuestos aromáticos en plantas de clarificación y plantas de purificación. También se utiliza para oxidar cianuros (Fochtman, 1989).

4.5.5.5. Ozono

El ozono es un gas inestable, tiene un periodo de vida de 20 a 30 min, en el agua destilada a 20 °C, en la atmósfera ambiental esta en el orden de 12hrs., ebulle a menos de 112 °C a presión atmosférica con un característico olor penetrante que es fácilmente detectable a concentraciones tan bajas como 0.01 a 0.05 ppm. El gas es soluble en agua hasta un límite de aproximadamente 20 mg/litro a 0 °C y 8.9 mg /litro a 20°C. Generalmente se usa por dispersión de gas en medio acuoso.

Se genera in situ con una descarga eléctrica en concentraciones de 1 a 3% en aire y 2 a 6% en oxígeno, el ozono se forma pasando oxígeno o aire a través de los electrodos, uno de los cuales tiene un dialéctico (Evans 1977). La descarga rompe las moléculas de oxígeno formado, oxígeno naciente que reacciona con otras moléculas de oxígeno para formar ozono. El método de generación preferentemente utiliza oxígeno puro, a un cuando también se puede emplear aire para la formación de ozono, con ese la producción se reproduce debido a la humedad presente, la descarga puede formar también ácido nítrico que puede producir corrosión severa del equipo. Es importante que el generador de ozono se opere tan frío como sea posible, ya que el calor causa la descomposición de gas producido.

Ya que el ozono es un oxidante relativamente caro, debe utilizarse eficientemente.

Es ligeramente soluble en medio acuoso. El equipo empleado para efectuar este contacto es el siguiente: torres rociadoras o esprayadoras, lechos empacados, torres de platos de burbuja de platos perforados o de difusores.

Para mejorar la eficiencia de ozono en el medio acuoso se introducen pequeñas burbujas para proporcionar una superficie de contacto máximo. El ozono se utiliza ampliamente en el tratamiento de agua potable.

En algunos casos este tratamiento es competitivo con otros procesos como el del carbón activado. A un cuando el ozono es un oxidante poderoso, en algunos compuestos refractarios se oxidan lentamente, lo cual puede mejorarse con luz ultravioleta. Por ejemplo, los complejos de cianuro de hierro que reacciona muy lentamente con ozono, se descomponen rápidamente con la

combinación de ozono y radiación. Similarmente, las soluciones de bifenilos policlorados que son estables en condiciones oxidantes se destruyen fácilmente por la combinación UV-ozono. La cantidad de radiación UV aplicada para incrementar la efectividad en el intervalo de 0.04 a 1.3 W/L a temperatura ambiente. Este tipo de sistemas se ha utilizado para la oxidación de solventes halogenados como el cloruro de metileno, tricloroetileno, tetracloruro de carbono y el cloruro de vinilo (Fochtman, 1989).

4.5.6 Reactivos de reducción

Los agentes reductores se usan para tratar residuos de cromo hexavalente, mercurio, compuestos organometálicos y los metales quelantes. El uso más frecuente es para el tratamiento del cromo hexavalente que se produce a su estado trivalente menos tóxico. Este último puede removerse de soluciones acuosas por precipitación de hidróxido relativamente insoluble (Fochtman, 1989)

Algunos agentes reductores son:

4.5.6.1. Bióxido de azufre

La reducción se lleva a cabo a pH bajo, controlándose por medidores de pH y de óxido-reducción. Este compuesto se prefiere en el tratamiento del cromo hexavalente, ya que se requiere de poca cantidad para su reducción. No presentan problemas de corrosión así que los recipientes utilizados para tratar residuos acuosos son en su mayoría de acero revestidos con hule.

4.5.6.2. Borohidruro de sodio

El borohidruro de sodio está disponible con una solución al 12% en hidróxido de sodio al 40% (Lindsay y Hackman, 1985). Se puede emplear directamente o diluido con agua; su descomposición en la ausencia de contaminantes es baja, aproximadamente 0.1% por año. Debe usarse a temperaturas mayores de 18 °C ya que es muy viscoso a bajas temperaturas.

El borohidruro de sodio se utiliza para tratar residuos ya que reacciona con iones hidroxilo, de acuerdo a la siguiente reacción:



La que indica que un mol de NaBH_4 , reducirá 8 mol de ión metálico monovalente.

El borohidruro de sodio se ha empleado para tratar plomo de 500 a 3500 mg/litro; mercurio de 10 a 50 mg/litro; plata de 10 a 120 mg/litro y cadmio de 5 a 60 mg/litro.

También se ha utilizado para la reducción de compuestos orgánicos, empleando agua y alcohol de bajo peso molecular con solventes. Reacciona con cetonas, ácidos orgánicos y amidas, se ha propuesto su utilización para deshalogenación de contaminantes orgánicos (Fochtman, 1989).

4.5.7. Potencial para el tratamiento de residuos

La oxidación y la reducción química se utilizan generalmente para el tratamiento de residuos que se espera que se incremente conforme los requerimientos de la reglamentación vallan aumentando en la necesidad de remoción de contaminantes descargados a los sistemas de tratamientos de aguas residuales municipales, aguas superficiales o pozos profundos.

En general, los costos de tratamiento están muy influenciados por los costos químicos, por lo tanto, los tratamientos de oxidación, reducción son mas apropiados para bajas concentraciones (menos del 1%) en residuos.

4.6. DESHALOGENACION

La aplicación de las reacciones de deshalogenación para el propósito de desintoxicación o destrucción de compuestos peligrosos es relativamente reciente (de 5 a 7 años). Se cuenta con muy poca literatura disponible para la destrucción química específica de compuestos orgánicos halogenados en dilución, material complejo como suelos, sedimentos, lodos y varias corrientes acuosas y corrientes residuales mezcladas (Kornel, 1989).

Se puede clasificar a los compuestos orgánicos, para fines de la deshalogenación como compuestos halo-alifáticos y halo-aromáticos. Esta clasificación implica que el halógeno (por ejemplo, flúor, cloro, bromo o yodo) está enlazado covalentemente a un átomo de carbono aromático o alifático. La naturaleza de este enlace químico determina el tipo de compuesto químico requerido para el rompimiento del enlace. Las condiciones de reacción empleadas para la deshalogenación de un clorobenceno (aromático) generalmente difieren de las que se utilizan para la dehalogenación de cloroetileno (alifático) (Morrison y Boyd, 1985).

Otros métodos químicos para la deshalogenación de los compuestos orgánicos involucran la química de la fundición de sales, radiación ultravioleta y otras fuentes de radiación, oxidación húmeda, reducción catalítica a elevadas temperatura (300 a 600°C) e incineración (Kornel, 1989).

4.6.1. Aplicaciones generales de la tecnología

Compuestos haloaromáticos

El problema más conocido es quizá el de los compuestos bifenilos policlorados (PCBs), sus mezclas y sus dibenzodioxinas policloradas (PCBs) de las cuales, la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo p-dioxina (2,3,7,8, -TCDD) es el principal problema ambiental. Otros compuestos peligrosos de esta clase que comenzaron a causar una problemática son los benzo y dibenzofuranos halogenados y otros complejos químicos aromáticos halogenados. Los PCBs se utilizaron ampliamente en cambiadores de calor, dialécticos y el medio hidráulico. Los Dibenzodioxinas policloradas (PCDDs) y los compuestos halo-aromáticos relacionados fueron el resultado de subproductos de varios compuestos químicos, accidentes industriales o incendios de transformadores (PCB).

Los compuestos haloaromáticos que se encuentran en matrices complejas como suelos o sedimentos son más difíciles de desintoxicar por la química de la deshalogenación que se diseñó para corrientes químicas puras (Kornel, 1989).

4.6.2. Deshalogenación comercial de los compuestos halo-aromáticos

Los procesos comerciales para la descontaminación de dieléctricos cargados con PCB, intercambiadores de calor o fluidos hidráulicos representan los casos clásicos de aplicación de la deshalogenación química. La incineración o la disposición en la tierra de estos fluidos representan procesos económicos, pero también problemas ambientales.

Como una breve historia acerca de la química de deshalogenación de los PCB, se mencionara que en 1954, Legget demostró la eficacia de un reactivo químico, el bifenilo de sodio en la determinación analítica de los halógenos orgánicos. Oku et. al en 1978 y Smith y Bubbar en 1979 modificaron este reactivo, aplicado a la dechloración o destrucción química de PCB con un reactivo de naftaleno de sodio.

Estos trabajos se emplearon a la dechloración de los PCB, el proceso es capaz de deshalogenar aproximadamente 100 a 300 ppm de los compuestos halo-orgánicos en aceites para mecanismos hidráulicas o aceites de transferencia de calor. Ciertas desventajas del proceso implican el manejo de sodio metálico, tetrahidrofurano, éter y la necesidad de trabajar bajo una atmósfera de nitrógeno. No obstante a estos problemas técnicos, el proceso se ha adoptado por la corporación Acurex, General Electric Co., de Estados Unidos de Norteamérica, para la disposición de Pchs en varios medios líquidos orgánicos.

Los subproductos de estos procesos son primordialmente, el polímero de polifenilo, sales de sodio y otros compuestos no tóxicos, los subproductos volátiles generalmente son: nitrógeno, hidrogeno, vapor de agua y algunos hidrocarburos. Los tres procesos tienen esencialmente el mismo resultado, un decremento o remoción de PCBs en aceites o fluidos gastados (Kornel, 1989).

4.6.3. Técnicas experimentales de deshalogenación para compuestos halo-aromáticos

Los procesos comerciales existentes para la deshalogenación de PCB en aceites tienen grandes limitaciones cuando se prueba en otra matriz por ej, suelos o sedimentos que contienen agua o están expuestos a oxígeno atmosférico. Ya que los procesos comerciales se basan en sodio metálico, no pueden usarse de una forma segura en materiales húmedos. Por lo que se han hecho investigaciones en la química de deshalogenación en lo referente a reacciones que toleran agua y pueden deshalogenar efectivamente el poco contaminante. Así el Instituto de Investigaciones Franklin de Estados Unidos de Norteamérica encontró un nuevo reactivo de deshalogenación, el Polietilenglicol de Sodio (NaPEG), para una posible deshalogenación in-situ de PCB en suelos. El NaPEG se forma por la creación de sodio o su sal de hidróxido con un poliglicol o un monalquil éter poliglicol en presencia de oxígeno (Kornel, 1989).

Se hicieron varias pruebas a este compuesto para la deshalogenación de PCB en soluciones y suelos. Inicialmente se obtuvieron resultados positivos concernientes a la estabilidad de oxígeno y la efectividad de deshalogenación con estos reactivos NaPEG in-situ. Sin embargo, estudios de campo revelaron una gran susceptibilidad a la desactivación del agua (Kornel, 1989).

General Electric Co y otras compañías han desarrollado otros reactivos que se basan en el polietilenglicol para deshalogenación; todos ellos emplean polietilenglicoles alcalinos (APEGs) como especies reactivas. Inicialmente, su aplicación se enfocó a los compuestos cloroaromáticos, en hidrocarburos o en aceites no polares. En los últimos cuatro años se hicieron investigaciones para la deshalogenación in-situ de compuestos haloaromáticos en matrices complejas.

4.6.4. Compuestos Polietilenglicoles alcalinos (APEG)

El origen de los compuestos APEG como agentes de deshalogenación surgen con los trabajos de Starks, que en 1971 introduce el término "catálisis en transferencia de fase". Este término describe el proceso de reacciones heterogéneas que involucran dos fases en solución, llamadas fase acuosa y fase orgánica. La reacción se inicia y se mantiene con cantidades pequeñas de material catalítico adecuado. Estos catalizadores permiten la transferencia de la sustancia a su deshalogenación, en otras palabras, la reacción de una fase hacia otra. Originalmente, las investigaciones se centraron en el intercambio de aniones tales como CN o OH de una fase acuosa para substituir halógenos (Cl, Br) en compuestos alifáticos que residan en fase orgánica.

En un principio, el catalizador fue el amonio tetralquílico. Sin embargo se ha desarrollado el proceso formulando un sistema catalítico trifásico empleando un catalizador de fase sólida en la interfase acuosa-orgánica. Lemkuhl et al., 1977 emplearon los éteres dialquílicos de polietilenglicol de cadena abierta complejados con sales metálicas alcalinas como agentes de transferencia de fase.

Kimura y Regen descubrieron en 1982 el efecto extraordinario de los glicolatos de polietileno en las reacciones de deshidrodeshalogenación de dos fase, empleando compuestos de alquibromo de reactivos. En un excelente artículo Brunelle y Singleton, 1983 trataron la dehalogenación de PCBs empleando hidróxido de potasio de etilenglicol (KPEG) descubriendo que los PGEs y los éteres monoalquílicos de polietilenglicol (PEGMs) no actúan solamente como catalizadores de transferencia de fase, sino también son nucleófilos funcionales en condiciones alcalina (Kornel, 1989).

En un artículo reciente, Kornell y Rogers (1985) evaluaron la eficiencia de la deshalogenación de los reactivos APEG considerando el efecto de dilución en agua y en solventes. Los efectos del agua y de otros diluyentes pueden jugar un papel importante para la aplicación in-situ de estos reactivos.

Los reactivos APEG se han aplicado en sistemas de descontaminación de suelos in-situ y en suspensión. El método in-situ es esencialmente una aplicación directa a una solución agua-reactivo APEG al área contaminada, calentar el área con radiofrecuencia (RF) y otras técnicas mientras contengan compuestos volátiles, entonces se procede a descontaminar el área. El método de suspensión, que pudo nombrarse método on-site requiere excavación de los suelos contaminados, colocándolos en un sistema de reacción APEG móvil y descontaminándolos. El reactor se calienta por métodos convencionales y los compuestos volátiles se separan. Este sistema de diseño por la Corporación de Investigación Garlson (Estados Unidos de Norteamérica) en 1987.

4.6.5. Técnicas recientes de deshalogenación

Estas nuevas técnicas incluyen procesos catalíticos de baja temperatura y electroquímicos están completamente dirigidos a la deshalogenación de PCB's y otros compuestos orgánicos halogenados.

Algunos estudios han tratado pchs en aceites, como el aceite mineral. El proceso emplea un solvente orgánico especial que actúa como medio conductos, en este proceso, el aceite contaminado con PCB se mezcla con el medio conductor en una celda electroquímica. Una corriente de bajo voltaje (5 a 15 V) se lleva a través de mezcla a temperaturas de la ambiente de 95°C (203°F). El flujo de corriente causa la de cloración de los PCB y los transforma a bifenilos substituidos y sales cloradas.

La reacción se lleva a cabo rápidamente, es altamente especifica a compuestos orgánicos halogenados y procede a los limites de detección de los pchs en compuestos orgánicos (Massey y Walsh, 1985).

Un proyecto reciente de dechloración catalitica se ha descrito por Chu y Vick de la Corporación Unión Carbide, 1985. Este proceso catalítico, emplea un catalizador de níquel y pretende deshalogenar PCB con eficiencias cercanas al 100% en su primer paso el PCB puro o en solución en aceites se mezcla con formamida dimetilica e isopropanol, se adiciona zinc metálico y el catalizador de níquel para que se produzca la reacción. El producto declarado es el bifenilo con trazas de cloro y diclorobifenilo, el cual se deja en contacto con el catalizador también sufre la dechloracion a bifenilo, el otro producto formado es una solución de haluro metálico concentrada.

Las ventajas de este proceso son similares a las anteriores, el proceso puede ser móvil y recicla el aceite transformado. Una desventaja adiciona de este método es la capacidad de deshalogenar fluidos de PCB puros con costos más bajos que los tratamientos con sodio. Se pretende que el catalizador de níquel sea costeable y reciclabe, ya que el zinc se consume por la reacción formando cloruro de zinc.

4.6.6. Deshalogenación de los compuestos halo-alifáticos

No existe mucha información disponible al respecto. Sin embargo, se ha tomado en cuenta la presencia de los solventes alifaticos halogenados en el agua subterránea y en el agua potable. En estos casos, el proceso general es tratar los suministros de agua para una remoción de los compuestos químicos problema. Algunas industrias, como la limpieza en seco y desengrasado comercial tienen problemas similares en la disposición de concentrados y de los fondos de destilación que contienen mezclas de aceites, sedimentos y solventes halogenados (Massey y Walsh, 1985).

En 1975, se patentó, la destrucción catalítica de los compuestos orgánicos bromados, que es implicable a la debromacion de los compuestos aromáticos y alifaticos halogenados. El proceso requiere de temperaturas elevadas y de gas hidrógeno para la formación de ácido

bromhídrico (HBr) que es un compuesto útil. Se presentan en los residuos aceitosos ya que el catalizador se llena de impurezas.

Uno de los primeros métodos para la deshalogenación, fue el uso de hidróxido de potasio etanólico; otra técnica para compuestos alifáticos es el empleo de zinc metálico para efectuar deshidrohalogenaciones (Fieser 1967).

4.7. OZONACION

4.7.1. Generalidades

El ozono es un gas inestable, de olor picante. Es una forma del oxígeno en la cual tres átomos de oxígeno se combinan para formar una molécula de O₃. Debido a su inestabilidad se genera en el lugar donde va a ser utilizado, del aire o con oxígeno puro. El aparato generador de ozono es comúnmente un electrodo de descarga, en el que para evitar la corrosión se pasa aire por medio de un proceso de secado a su interior. El generador consta de dos platos o de un conductor y un tubo con un potencial eléctrico de 15,000 a 20,000 volts. El oxígeno en el aire se disocia por el impacto de electrones provenientes del electrodo de descarga. El oxígeno atómico se combina con oxígeno atmosférico para formar ozono de acuerdo a la siguiente reacción:



Aproximadamente del 0.5. al 1.0 por ciento de volumen del aire se convertirá en ozono. La mezcla aire-ozono resultante se difunde en agua para su desinfección.

El ozono se utiliza ampliamente en Europa, en el tratamiento de agua potable y se ha ido incrementando en los Estados Unidos de Norteamérica. Es un oxidante poderoso, más que el ácido hipocloroso. Se ha reportado que es más efectivo que el cloro en la destrucción de virus y quistes (David M.L. y Cornwell D.A. 1991).

El ozono se ha utilizado por más de 80 años para la desinfección del agua potable municipal. También se utiliza sistemas de ozono con luz UV y/o carbón para impedir la formación de trihalometanos (THM) y la remoción de los compuestos orgánicos halogenados para agua potable.

El potencial de oxidación del ozono es la capacidad de reaccionar rápidamente con un gran número de compuesto orgánicos y que puede destruir bacterias y virus. Las fuerzas oxidantes relativas del ozono, ácido hipocloroso y cloro son: 2.07, 1.50 y 1.40 V, respectivamente. Estos oxidantes se utilizan para tratar contaminantes peligrosos orgánicos e inorgánicos (Novak, 1989).

4.7.2. Aplicaciones del ozono al agua residual y aire

El ozono puede aplicarse directamente a una corriente de gas (oxidación seca) si se emplea una mezcla suficiente de ozono con las moléculas aromáticas y se tiene un tiempo de reacción de más de 5seg. Los sistemas de oxidación húmeda emplean combinaciones de ozono con sistemas limpiadores, utilizando un pH controlado (ácido o base) para remover una variedad de aromas de los compuestos orgánicos. El sistema de control de olor de ozono se ha empleado principalmente para tratar ácido sulfúrico y mercaptanos de las plantas industriales y municipales.

Se utiliza un equipo de monitoreo y control para identificar la presencia de ozono en el gas tratado se ajusta automáticamente el consumo del ozono al sistema. Muchos sistemas emplean calor, una cámara catalítica o carbón como tratamiento final del gas para asegurar que no se descarge ozono al ambiente (Novak, 1989).

4.7.3. Aplicaciones industriales y a residuos peligrosos

Las categorías de residuos industriales que en muchas ocasiones son peligrosos a los que se aplica el tratamiento con ozono son: (Novak, 1980)

Acuicultura	Compuestos químicos orgánicos
Cervecerías	Pintura y barnices
Torres de enfriamiento	Refinerías de petróleo
Cianuros y cianatos	Productos farmacéuticos
Electro galvanizado	Fenoles
Alimentos y productos semejantes	Fotoprocesado
Hospitales	Plásticos y resinas
Manufacturas inorgánicas	Pulpa y papel
Curtiduría de cuero	Jabones y detergentes
Minería	Textiles

4.7.4. Reacciones orgánicas e inorgánicas

Algunos tratamientos de oxidación química que emplea ozono son aquellos para la descomposición de cianuro, fenol, ácidos orgánicos, cresol, xilol, aldehidos, mercaptanos, ácido sulfhídrico, nitruro, hierro y manganeso.

Es factible una oxidación completa de contaminantes orgánicos a nitrógeno y bióxido de carbono gaseosos con algunos compuestos si se emplea tiempos de reacción y dosis de ozono adecuados. Sin embargo, la mayor parte de los compuestos forman intermediarios que compiten por el ozono. Por consiguiente, la cinética química de varios compuestos afecta la velocidad de oxidación. Debido a la complejidad de los residuos químicos peligrosos, se deben realizar

pruebas de factibilidad de laboratorio y/o estudios en planta piloto antes de diseñar un sistema de oxidación ozono (Novak, 1989).

Se ha utilizado la radiación UV para desintoxicar aguas industriales con residuos orgánicos que contengan compuestos aromáticos y alifáticos policlorados, aminas alifática, cetonas y alcoholes. Se demostró que se tiene mas de un 99% de desintoxicación aparente en tres pesticidas (DDT, PCP y Maration) empleando ozono de radiación UV (USEPA, 1985).

La descomposición de ozono acuso origina un radical hidroxilo que reacciona con sustancias orgánicas e inorgánicas disueltas. Este concepto, se usa para predecir velocidades de reacción y las sendas de las reacciones del ozono para sistemas bien definidos (Stahelin y Hoigne, 1985).

El ozono reacciona rápidamente con compuestos inorgánicos oxidables, como ion ferroso, ácido sulfhídrico, yoduro y los iones de nitrito. Algunos compuestos orgánicos reaccionan en condiciones modificadas (ajustes en el pH) o a velocidades más bajas (magnesio). Tépricamente se requiere 0.4 y 2.2 mg O_3 para reaccionar con 1.0 mg de fierro y manganeso, respectivamente. Los sistemas diseñados para tratar estos materiales utilizan 0.9 y 5.0 mg por 1.0 mg de metal respectivamente, (Novak, 1989).

4.7.5. Equipo

Los generadores de ozono son en su generalidad ineficientes, debido a que la mayoría de la energía se pierde como calor, luz y sonido. La refrigeración ineficiente y el aire húmedo son perjudiciales para la generación de ozono y corrosivos para el equipo.

El aire de entrada se filtra y se seca al punto de rocío, por lo menos $-45^{\circ}C$. El aire se filtra nuevamente a menos de una um antes de que entre al generador de ozono (Novak , 1989).

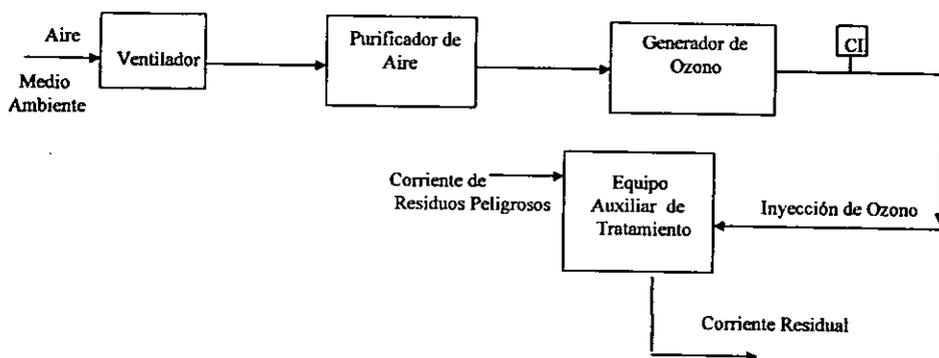


Figura 4.7. Proceso de Ozonación

4.7.6. Requerimientos de energía para la producción y concentración de ozono

Los requerimientos de energía se incrementa a medida que la concentración de ozono aumenta para una producción de ozono específica o cuando la concentración se mantiene constante y la producción de ozono se incrementa. Existen cambios en estas variables por alteraciones en el flujo de gas o por la potencia alimentada. La producción de ozono con oxígeno alimentado es aproximadamente dos veces mayor que para aire alimentado a la misma potencia y flujo. Se deben considerar los requerimientos de energía cuando se comparan los costos de operación. Se necesitan aproximadamente de 7.3. a 8.6. KW h/libra para generar ozono a partir de una alimentación de aire (David y Cornwell, 1991).

4.7.7. Inyección de ozono y sistemas mezcladores

La utilización del ozono o la eficiencia de transferencia se determina por un número de factores como las características del agua residual, la cinética, pH y temperatura. Se obtienen altas eficiencias con reacciones de tipo "transferencia de masa", bajas relaciones gas - líquido (se recomiendan menores de 1), altas concentraciones de ozono y burbujas de menor tamaño; lo cual origina una mayor área superficial para cierto volumen de gas.

La técnica de inyección de ozono más común, es el uso de difusores de tipo poroso (de cerámica o acero inoxidable) en tanques con profundidad de 3 a 6 metros en flujo a contracorriente. Los inyectores tipo turbina proporcionan una transferencia de ozono más rápida debido a la gran turbulencia y generalmente requieren de tanques mas pequeños (menos profundos) pero al mismo tiempo, mayor energía de operación.

También se ha utilizado columnas empacadas, tubos venturi y equipos de orificio. Se emplean altas temperaturas, destructores catalíticos o combinaciones térmico catalíticas de destructores de ozono para el tratamiento de los gases de salida que contengan exceso de ozono (Novak, 1989).

4.7.8. Consideraciones de seguridad

A altas concentraciones, el ozono es una gas tóxico. Debido a que se genera en el sitio y se utiliza inmediatamente, el suministro de ozono se puede detener por la interrupción de la corriente eléctrica.

La exposición a concentraciones de ozono en el intervalo de 1 a 75 ppm en volumen por un periodo de 10 min. Se considera inofensivo. A este intervalo de concentración, la mayoría de la gente comienza a sentir irritaciones nasales lo que se representa una advertencia antes de alcanzar los niveles tóxicos. En la mayoría de los sistemas de ozono se emplea equipo de monitoreo con alarmas (Novak, 1989).

4.7.9. Ventajas y desventajas

Algunas de las ventajas del uso del ozono incluyen:

*Generación en el sitio a partir de aire, se usa inmediatamente, no requiere de almacenamiento o manejo de oxidantes fuertes; se detiene la generación interrumpiendo la potencia y requiere de poco mantenimiento.

*Es un oxidante muy fuerte, reacciona con una gran variedad de compuestos orgánicos, también lo hace con compuestos inorgánicos, incluyendo metales; no forma compuestos orgánicos clorados, se necesita de un tiempo de reacción corto si la mezcla es adecuada, las dosis son menores en comparación con otros oxidantes; hace a algunos compuestos orgánicos mas biodegradables.

*Se requiere de condiciones de temperatura y pH menos críticas que otros oxidantes; los efluentes tratados son normalmente ricos en oxígeno.

Algunas desventajas de la utilización de ozono son:

*Tiene un elevado costo de capital en comparación con otros sistemas oxidantes; el costo de operación depende de los costos de electricidad.

*No degrada los compuestos orgánicos clorados de bajo peso molecular, el gas de salida debe recibir un tratamiento si tiene ozono presente.

*Esencialmente no existen oxidantes remanentes.

4.7.10 Consideraciones de diseño

Los generadores de ozono y tuberías de salida normalmente se construyen de acero inoxidable, aun cuando algunas partes se pueden hacer de PVC si solo se utiliza un sistema de alimentación de aire. Los dialécticos generalmente se usan de vidrio especial y los electrodos pueden ser de acero inoxidable o de una aleación especial de aluminio. Los sellos se deben hacer de teflon, etileno-propileno o de hule de silicon. Los tanques de reacción se construyen de acero inoxidable, concreto, fibra de vidrio o PVC. Algunos materiales específicos que se deben evitar son el hule natural, PVC, cobre, latón, bronce y acero galvanizado.

Presión, temperatura y punto de rocío

Los siguientes criterios diseñados incrementan la producción del generador de ozono:

- Un gas de entrada muy seco, con un punto de rocío de -45°C .
- Baja temperatura de gas de entrada. Menor de 4°C
- Suficiente flujo de agua de enfriamiento, dos litros/gramo de ozono a 16°C o más baja.
- Un material con una constante dieléctrica alta de espesor de pared mínima

- Una reacción crítica con amplio intervalo de descarga para las presiones
- Alto voltaje y frecuencia.

4.7.11 Monitoreo y control

El equipo de monitoreo se utiliza para proporcionar información relacionada con la eficiencia y contabilidad.

Se incluyen potenciómetros, medidores de concentración de ozono para la corriente de gas y monitores para el flujo de agua y enfriamiento, la temperatura de entrada y para el punto de rocío. El equipo de control se utiliza para ajustar o suspender el sistema de ozono y así asegurar la protección de los generadores, el ambiente y de los operadores de la planta (Novak , 1989).

4.7.12 Efectos ambientales

Aire

Todos los sistemas de ozono incluyen algunos tipos de equipo de destrucción de ozono, esto para impedir que el exceso de ozono entre al ambiente. Los sistemas de aire diseñados por control de olor deben proveer de ozono suficiente para reaccionar con el contaminante, así como también mezclas turbulentas y un tiempo de reacción adecuado. No es práctico adicionar continuamente mezclas estequiométricas de ozono provocando ozono libre y/o gas de salida con halógeno.

El equipo y control y de monitoreo se emplea para verificar la salida del gas.

Las descargas excesivas de ozono al ambiente son corrosivas para los componentes eléctricos y para ciertos metales así como es perjudicial para el follaje.

Agua y residuos

El ozono reaccionará con casi todos los materiales oxidables en un sistema acuoso. Por lo tanto, se inyecta una leve sobredosis de ozono a sistemas acuosos para provocar una cantidad residual de ozono. Si se adiciona un exceso de ozono se revierte el proceso a oxígeno en un periodo de tiempo relativamente corto.

4.8. ESTABILIZACION/SOLIDIFICACION

En el manejo de residuos peligrosos, la solidificación/estabilización es un término normalmente utilizado para designar una tecnología que emplea aditivos para reducir la movilidad de los contaminantes, haciendo así a los residuos aceptables a los requerimientos actuales de disposición en el suelo (Wiles, 1989).

La solidificación y estabilización son procesos de tratamiento designados para mejorar el manejo de residuos y las características físicas, disminuir el área superficial a través de la cual los contaminantes se pueden transferir o infiltrar, limitar la solubilidad o desintoxicar los constituyentes peligrosos (Wiles, 1989).

En la solidificación, estos resultados se obtienen primordialmente por la producción de un bloque monolítico de residuo tratado con una integridad estructural muy alta. La estabilización describe procesos que limitan la solubilidad o desintoxican el contaminante; las características físicas pueden o no mejorarse o modificarse. El término fijación se usa para proponer estabilización o solidificación. La encapsulación superficial se define como una técnica para separar el residuo con una chaqueta o membrana de material impermeable que se coloca entre el residuo y el ambiente (Malone y Jones, 1982).

Para un entendimiento más claro de la tecnología es necesario conocer los términos que se emplean. A continuación se dan algunas definiciones: (Wiles, 1989).

Solidificación: Es un proceso en que ciertos materiales se adicionan al residuo para generar un sólido. Puede o no presentar enlaces químicos entre el contaminante tóxico y el aditivo.

Estabilización: la estabilización se refiere a un proceso por el que un residuo se convierte a una forma químicamente más estable. El término comprende la solidificación y el uso de una reacción química para transformar el componente tóxico a nuevos componentes o sustancias no tóxicas. Los procesos biológicos no están considerados.

Fijación química: la fijación denota la transformación de contaminantes tóxicos a nuevas formas no tóxicas.

El término ha sido mal empleado para describir los procesos que no involucran enlaces químicos de contaminante al aglutinarse.

Encapsulación: la encapsulación es un proceso que comprende el recubrimiento total o cercamiento de una partícula tóxica o un aglomerado de residuos con una cierta sustancia (el aditivo el aglutinante). La microencapsulación se refiere al encierro de partículas individuales. La macroencapsulación a la contención es una recubierta de una aglomeración de partículas residuales o materiales microencapsulados.

4.8.1. Clasificación de los procesos estabilización/solidificación

Los sistemas de solidificación/estabilización o fijación actuales pueden agruparse en las siguientes clases de procesos: (Poon et al. 1983).

Solidificación por medio de adición de cemento

Solidificación por medio de adición de cal u otros materiales puzolánicos

Fijación de residuos en materiales termoplásticos como betún, parafinas o polietileno

Micro-encapsulación

Macro-encapsulación de residuos en cubierta inerte

Los primeros dos métodos son comúnmente empleados para una gran mayoría de residuos inorgánicos. Los siguientes están reservados para residuos radiactivos o aquellos con un alto contenido orgánico.

4.8.1.1. Procesos basados en cementación

Las técnicas basadas en la cementación generalmente utilizan Cemento Potland (CP) con aditivos para mejorar las características físicas y reducir el lixiviado proveniente del residuo solidificado resultante. Los residuos peligrosos se mezclan en una suspensión con agua y polvo de cemento anhidro. El mecanismo de estabilización es la formación de productos de hidratación a partir de compuestos de silicato y agua, produciéndose un gel de silicato de calcio hidratado que va creciendo y forma la matriz de cemento compuesta de fibras de silicato entrelazados y productos de hidratación.

Algunos compuestos pueden interferir con los procesos de solidificación (USEPA, 1981), como las sales solubles de manganeso, estaño, cobre y plomo, pueden incrementar los tiempos de fraguado y reducir de una forma considerable la fijación y la estabilización. Impurezas como la materia orgánica, sedimentos y algunas arcillas pueden ocasionar un retraso considerablemente en el fraguado.

Las variaciones en el proceso puede afectar o mejorar las características físicas químicas del residuo. Por ejemplo, aun cuando el agua es esencial para la hidratación y fraguado del cemento, un excedente de ella dificultará su unión. Para líquidos y suspensiones residuales, se adicionan agentes aglutinantes, generalmente, cenizas finas para proporcionar una consistencia conveniente para la adición del cemento. Estos mecanismos de aglutamiento se explican más adelante.

Un problema frecuente se presenta en los residuos ácidos, ya que siendo el cemento alcalino, limpiará la acidez libre antes de cambiar el pH a 11; por consiguiente, la adición espesar su residuo e incrementar su pH superior a 7. Se requiere generalmente un mínimo aproximado del 10% de cemento sobre una base peso/peso para producir la fuerza mecánica necesaria.

Los minerales arcillosos, como la bentonita con su capacidad de intercambio cationico y gran superficie específica, reaccionara con compuestos orgánicos; por esta razón se han utilizado

para aumentar la extensión de residuos apropiados para la fijación de residuos inorgánicos que contienen más del 5% de compuestos orgánicos.

El agente de sedimentado, generalmente el Cemento Portland reforzara la acción de gelatizado de la arcilla produciendo así material físicamente estable que tiene la habilidad de atrapar y unir los residuos contenidos. El material residual se transforma entonces en un sólido físico y químicamente estable simulando un suelo que pretende ser substancialmente insoluble en agua.

4.8.1.2. Procesos basados en cal

La cal y los materiales puzolánicos en combinación producen formas cementosas que atrapan al residuo físico y químicamente.

Las puzolanas se definen como materiales que no producen cementación por si mismos, contienen constituyentes que en combinación con cal a temperatura normal y en presencia de agua forman compuestos insolubles estables.

Pueden utilizarse, materiales naturales, incluyendo el polvo volcánico y las cenizas y las puzolanas artificiales como las arcillas quemadas, la utita, mortero quemado y las cenizas fina (FA). Los materiales puzolanicos más empleados en los procesos de fijación química son las cenizas finas (fly ash) y el polvo del horno de cemento (Pojasek, 1979).

4.8.2. Caracterización de las tecnologías Solidificación/Estabilización (S/S)

La tecnología de solidificación/estabilización puede caracterizarse por el aglutinante empleado, por el mecanismo de aglutinamiento o por el tipo de proceso (Wiles, 1989).

4.8.2.1. Aglutinantes

Los sistemas aglutinantes pueden colocarse en dos categorías generales: Inorgánicos y orgánicos. La mayoría de los sistemas aglutinantes inorgánicos en uso incluyen varias combinaciones de cementos hidráulicos, cal, materiales puzolanicos, sulfato de calcio (yeso) y silicatos. Los aglutinantes orgánicos más usados son: epoxy, poliésteres, asfalto, poliolefinas (principalmente polietileno y polietileno - polibutadieno) y urea formaldehído. Se han utilizado combinaciones de sistemas de sistemas orgánicos e inorgánicos; por ejemplo tierras diatomáceas con cemento y poliestireno, poliuretano y cemento, geles poliméricos con silicato y cemento de cal (Talles y Lubowitz, 1984).

4.8.2.2. Mecanismos de aglutamiento de los contaminates

Los sistemas de solidificación/estabilización pueden clasificarse o identificarse por los mecanismos que envuelven los residuos o el tipo de reacción. Estos son: (Cullinane y Jones, 1986).

Sorción: la sorción involucra la adición de un sólido para separar un líquido en un residuo. Algunos ejemplos son: carbón activado, silicato de sodio anhidro, sulfato de calcio, arcilla y materiales similares. La mayoría de los procesos de sorción, remueven solamente el líquido sobre la superficie del sólido (similar a la absorción de agua en una esponja) y no reduce el potencial de lixiviado del contaminante. La sorción se usó para remover los líquidos del residuo para satisfacer los requerimientos de no líquidos en un relleno sanitario. Sin embargo, por las estipulaciones de las Enmiendas de los Residuos Sólidos y Peligrosos de Estados Unidos de Norteamérica (HSWA), el uso de solventes que solo absorben los líquidos no estará permitido por mucho tiempo, aun cuando algunos solventes seleccionados pueden utilizarse para mejorar el funcionamiento de los procesos de solidificación y estabilización.

Reacciones puzolánicas: este proceso utiliza una ceniza de sílica muy fina, no cristalina y el calcio en cal para producir una cementación de baja resistencia. El principal mecanismo de contención es la trampa física del contaminante en la unión de la matriz concreto material puzolánico. El agua se remueve en la hidratación de concreto cal material puzolánico. Algunas características de los procesos de ceniza fina puzolánica cal son:

Se requiere que el residuo se mezcle con ceniza muy fina reactiva (u otro material puzolánico) hasta tener consistencia pastosa. También se necesita agua libre para las reacciones.

La cal se adiciona a la mezcla residuo ceniza. Generalmente se requiere de 20 a 30% de cal para obtener una resistencia aceptable, pero esta varía con el tipo de ceniza utilizada.

La unión depende de la formación de silicato de calcio y de los hidratos de aluminio.

Una interpretación de las reacciones puzolánicas principales se deben a la formación de nuevos compuestos hidratados, llamados silicatos tricalcicos hidratados como en la hidratación del cemento.

El sistema es altamente alcalino. Con ciertos residuos puede causar liberación de gas o lixiviados indeseables.

Materiales como el borato de sodio, carbohidratos y dicromato de potasio pueden interferir químicamente con las reacciones de enlace. Los aceites y las grasas pueden interferir físicamente para reducir el contenido de contaminante.

Sin aditivos especiales o pretratamiento de residuos, los residuos peligrosos tratados con la mezcla cal-ceniza probablemente se clasifiquen nuevamente como peligrosos de acuerdo al procedimiento para caracterizar a un lixiviado por su toxicidad (TCLP) de la USEPA. El sistema es relativamente económico.

Los compuestos de unión de ceniza-cal y residuo probablemente no sean tan durables o no sea un control de lixiviado contaminante como lo son los compuestos de cemento Portland.

Reacciones material puzolánico-cemento Portland: En estos procesos el cemento portland se combina con ceniza muy fina o con otros materiales puzolanicos para producir una matriz de concreto y residuo de relativa alta resistencia. Como primer paso, el contenido residual se lleva a una trampa de partículas residuales. Se pueden adicionar silicatos solubles para auxiliar de proceso y ayudar a la retención de metales a través de la formación de geles esta tecnología se puede utilizar yeso o cemento aluminoso con o sin cemento. Portland.

Algunas características de este proceso son:

1. Los productos puzolánicos adicionados al cemento portland reaccionan con hidróxido de calcio libre para aumentar la resistencia química de los productos solidificados.
2. Existen varios tipos de cemento Portland que se pueden seleccionar para una reacción específica. El cemento Portland ha sido el más utilizado.
3. Se han adicionado una gran variedad de materiales que se describen a continuación:

Silicatos solubles, como el silicato de sodio o el silicato de potasio. Estos agente generalmente se colocan instantáneamente al cemento Portland, lo que produce un concreto de baja resistencia. Este tipo de materiales ayudan para la reducción de interferencia proveniente de los iones metálicos contenidos en la solución residual.

Arcillas seleccionadas especialmente para absorber liquido y enlazar aniones o cationes específicos.

Emulsificantes y surfactantes que permiten la incorporación de líquidos orgánicos inmiscibles.

Adsorbentes patentados que enlazan residuos específicos selectivamente. Este tipo de materiales incluyen carbón, silicato, materiales zeolíticos, así como sorbentes celulósicos; tienen constituyentes tóxicos y se encapsulan con el residuo. Cal (CaO), se puede emplear para aumentar el pH y la temperatura de reacción y para mejorar las características de fijación.

4. Los procesos basados en el cemento son más versátiles que los procesos con ceniza-cal se pueden formular para una resistencia excepcional y además retiene efectivamente contaminante específicos.

5. Ciertos componentes residuales pueden interferir con la fijación y estabilidad de los procesos que se basan en cemento. Estos materiales abarcan los boratos, sulfato de calcio, fenol, aceites y grasas. Los ácidos pueden reaccionar con el concreto y destruir la matriz después de su fijación, lo cual introduce la liberación de contaminantes al ambiente.

Microencapsulación termoplástica. Los materiales termoplásticos son plásticos orgánicos capaces de ablandarse y endurecerse reversiblemente bajo calentamiento y enfriamiento. Estos materiales son polímeros orgánicos lineales con algunas uniones cruzadas o son solubles en solventes orgánicos. Los materiales termoplásticos incluyen asfalto, betún, polietileno polipropileno y nylon. Los materiales más utilizados son el asfalto y el betún. Este proceso

mezcla residuos particulares con asfalto fundido o materiales similares. La trampa física es el mecanismo de contención principal para líquidos y sólidos. A continuación se describe este proceso: (Wiles, 1989).

Un residuo se seca y se mezcla con un material plástico, como asfalto, polietileno o cera. El proceso es efectivo, para algunos materiales solubles y tóxicos que no se tratan fácilmente con otros procesos.

La compatibilidad del residuo con el enlazante plástico es más importante que en otros procesos debido a que algunas mezclas de reductores y oxidantes son potencialmente reactivos a altas temperaturas. Por ejemplo, las grasas se pueden suavizar el asfalto, el xileno y el tolueno se dispersan en él. Los procesos termoplásticos son sensibles a altas concentraciones de sal.

El residuo puede requerir de un pretratamiento más amplio para algunos procesos termoplásticos que para los procesos combinados cementación material puzolánico. Sin embargo, la contención de contaminante puede mejorarse para algún residuo compatible específico.

El residuo es complicado (es decir, requiere de altas temperaturas, equipo especializado) que para los materiales puzolánicos y las mezclas cemento Portland material puzolánico y por lo tanto más caros.

Macroencapsulación. Este proceso separa un gran volumen de residuos con una abierta de cualquier metal aceptable. Se están realizando estudios sobre procesos de macroencapsulación más sofisticados y más efectivos que emplean polietileno y resinas similares.

A un cuando la macroencapsulación no ha sido ampliamente utilizada, excepto para el empaque, se considera para dar una idea de potencial de ayuda para eliminar los problemas de retención de contaminantes que pueden ocurrir con otros procesos. La aproximación involucra el uso de un proceso generalmente aplicable de estabilización/ solidificación por ej. , material puzolánico, ceniza-cal y mezcla de cemento – material puzolánico) para microencapsular el contaminante, para compensar la separación del contaminante incompleto y este continúa con una macroencapsulación de la matriz que contiene al contaminante.

Se pueden emplear tres métodos para la macroencapsulación por el proceso de fusión de resina (Lubowitz y Wiles, 1981): (1) microencapsulación de residuos particulares con polibutadieno y subcuente macroencapsulación de la matriz con el polietileno de alta densidad, (2) el uso de agentes cementos de bajo costo para formar un bloque de residuo fusionado dentro de la envoltura del polietileno de alta densidad y (3) el uso de una matriz de resina termocolada de fibra de vidrio como un substrato para la envoltura de polietileno de alta densidad.

En el primer método, el 1,2, polibutadieno se mezcla con el residuo particular, después de la recuperación del solvente, de este modo se produce un residuo particular de flujo libre, seco y revestido de resina. Un proceso adicional involucra la formación de un bloque de la mezcla residuo polibutadieno por la aplicación de calor moderado y presión en un molde. El módulo

encapsulado final se produce por la fusión de una envoltura de $\frac{1}{4}$ de pulgada de espesor de alta densidad sobre el bloque.

El segundo método involucra el uso de materiales puzolánicos de bajo costo o de cemento Portland material puzolánico para formar el bloque de un residuo sobre el cual se fusiona la envoltura de polietileno de alta densidad.

Esta modificación permite la oportunidad de procesar lodos sin tener que formar partículas secas y tratar el número limitado de residuos que no son compatibles o que no se aglomeran con polibutadieno.

El tercer método emplea una matriz de resina termocolada de fibra de vidrio como sustrato para la envoltura de polietileno de alta densidad. El polvo de este polietileno se funde sobre la fibra de vidrio; esto produce depósitos resistentes que contienen al residuo peligroso. Los recipientes se sellan con fibra de vidrio adicional (para la tapa) y el polietileno de alta densidad.

El equipo y los procesos para los métodos 1 y 2 ya se han demostrado en residuos radioactivos de bajo nivel. Aunque se pueden aplicar a otro tipo de residuos. El costo de este proceso de macroencapsulación del tipo fusión de resina, variará dependiendo del material utilizado y del grado de pretaramiento de residuo requerido. Las ventajas de funcionamiento sobre el proceso de estabilización / solidificación con material puzolánico, cemento material puzolánico y otros similares se pueden verificar en el incremento de las relaciones de volumen de residuo a los aglutinales y en la mejora de la contención del contaminante.

4.8.3. Ventajas y desventajas

Las ventajas y desventajas de la estabilización/solidificación varían con el proceso, los aglutinantes, el residuo, las condiciones del sitio y otros factores. Como por ejemplo, los procesos que utilizan reacciones de tipo cementación material puzolánico son relativamente bajos en costo y fáciles de usar. Sin embargo, estos procesos incrementarán el volumen total que se debe manejar, en algunos casos, el volumen incrementado puede llegar hasta 2 veces el volumen inicial. En este caso de encapsulación con materiales poliméricos la variación de volumen puede ser muy pequeña. Las condiciones específicas deben considerarse cuidadosamente (Wiles, 1989).

4.8.4. Aplicaciones del proceso

Estos procesos se han aplicado a una gran variedad de residuos incluyendo residuos de galvanoplastia, desechos de minas, lodos efluentes de tratamientos; lodos sedimentos y suelos ácidos o que contienen metales pesados; cenizas de incineración, lodos de producción de alimentos y residuos de las emisiones de gas, suelos contaminados con residuos radioactivos, residuos que contienen compuestos orgánicos y en el tratamiento de suelos contaminados con policloruros de bifenilo. Los procesos de cementación son más propicios para residuos inorgánicos, especialmente aquellos que contienen cationes. Los residuos orgánicos y los residuos inorgánicos aniónicos son más apropiados para los procesos de encapsulación orgánica.

4.8.5. Tipos de proceso

Existen varios esquemas de procesos de solidificación/estabilización, algunos de ellos son: (Wiles, 1989).

4.8.5.1. Procesos en tambor: En este proceso, los aglutinantes se adicionan al residuo contenido en un tambor o en otro contenedor. Después del mezclado y la fijación, la matriz aglutinante residuo se dispone normalmente en el tambor.

4.8.5.2 Procesos de planta: el proceso de planta se refiere a una planta y/o un proceso específicamente diseñado para la solidificación y estabilización de un material residual de gran volumen. El proceso puede conducirse en el interior de una planta para manejar el residuo en una operación industrial interna o se puede hacer un diseño específico de una planta y se puede operar para solidificar y estabilizar residuos de fuentes externas.

4.8.5.3. Procesos de planta móvil: el proceso en una planta móvil se refiere al proceso de solidificación/estabilización y al equipo que sea móvil o se pueda transportar de un sitio a otro fácilmente.

4.8.5.4. Procesos in-situ: La adición directa de aglutinantes a una laguna o la inyección de materiales solidificantes o estabilizantes a la superficie del suelo para provocar la solidificación y estabilización del lodo contaminado y/o el suelo se somete a un proceso in-situ. Este tipo de proceso se puede aplicar a la recuperación de suelos contaminados.

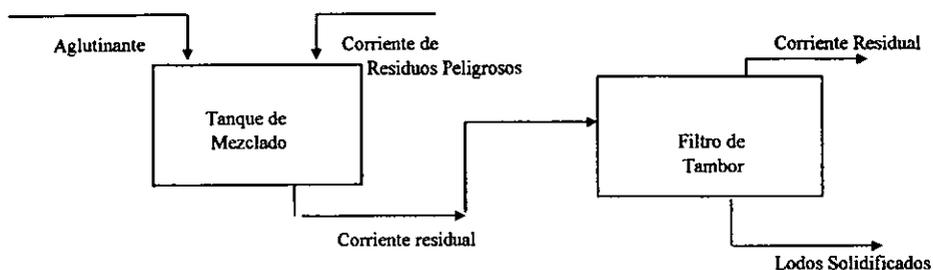


Figura 4.8. Proceso de Estabilización/Solidificación

4.8.6. Evaluación del funcionamiento de la tecnología estabilización/ solidificación

La mayoría de los procesos utilizados para probar las propiedades físicas del residuo solidificado, involucran pruebas normales para concreto como son pruebas de tensión compresiva confinada y no confinada, de humedad y secado, pruebas de durabilidad de congelado y deshielado, así como procedimientos similares que permiten determinar la integridad y durabilidad estructural. Estos procedimientos parecen ser aplicables a las pruebas de productos residuales solidificados; sin embargo, el reglamento de producto funcionamiento y criterio de aceptación para propiedades físicas aun no se ha establecido. Por lo tanto, es difícil predecir un

producto de resultados de pruebas aun que son posibles las comparaciones entre los diferentes procesos y los distintos aglutinantes.

4.8.7. Factores que afectan la sección y el funcionamiento de las tecnologías de estabilización/ solidificaron.

Los factores que afectan la selección, diseño, implementación y funcionamiento de los procesos de solidificación/ estabilización son: (Pojasek, 1979).

*Objetivo de tratamiento

*Características de residuo (químicas y físicas)

*Tipo de requerimientos del proceso

*Requerimientos del manejo de residuos de estabilización / solidificación

*Requerimientos de reglamentación

*Economía

Estos y otros factores específicos del sitio (por ej., las condiciones de la localidad, clima, hidrología, etc.) se debe considerar cuidadosamente para asegurar un funcionamiento aceptable.

4.8.7.1. Objetivos del tratamiento

En la evaluación y selección de las técnicas de estabilización/solidificación, se deben considerar el objetivo del tratamiento del residuo y el criterio usado para evaluar el funcionamiento del proceso. Esta tecnología de tratamiento de residuos peligrosos tiene tres niveles.

El nivel I tiene como objetivo separar los líquidos libres del residuo y por lo tanto se pueden disponer en rellenos sanitarios. Se requiere mas de la solidificación que de la sorción. Por consiguiente, si la modificación no es aparente, el producto se puede sujetar a un examen de compresión como a prueba de que la solidificación se realizo.

Para el tratamiento del nivel II, el objetivo es convertir al residuo en aceptable para su disposición en la tierra. Esto quiere decir que el residuo no contiene líquidos libres peligrosos. Por lo que el objetivo del tratamiento es separar estos líquidos libres peligrosos y el criterio de aceptación es el mismo nivel I.

En el nivel III, el objetivo es tratar al residuo para que pueda clasificar como "no peligroso" y así hacer aceptable su disposición en las instalaciones de residuos no peligrosos.

4.8.7.2. Características del residuo

Las características del residuo se encuentran entre los factores más importantes que afectan la solidificación y estabilización de residuos. Generalmente el residuo debe ser compatible y se debe basar solamente en la características de toxicidad por su peligrosidad. Pequeñas cantidades de algunos compuestos pueden reducir seriamente las características de resistencia y de contención de las mezclas residuo aglutinante. Las impurezas pueden afectar la resistencia, durabilidad y permeabilidad del cemento Portland y de las mezclas de asfalto (Jones y Bricka, 1985).

Debido a que el cemento tiene un papel importante en las tecnologías de estabilización/solidificación pueden esperarse los mismos efectos. Aun cantidades muy pequeñas de algunos compuestos residuales actúan como aceleradores o retardadores y pueden causar un bajo rendimiento en los productos de estabilización/solidificación.

Algunos compuestos orgánicos afectan las fuerzas de comprensión y las características del lixiviado de las formulaciones de la tecnología de estabilización/solidificación con cal-ceniza. El ácido adipico afecta adversamente las fuerzas comprensivas. El metanol, xileno y benceno actúan como retardadores, pero en menor grado. Estos compuestos incrementan las concentraciones de constituyentes tóxicos en el lixiviado de muestras solidificadas y estabilizadas (Wiles, 1989).

Ya que se ha concluido que existe una importante correlación entre los efectos de compuestos orgánicos en los sistemas puzolanicos cal-ceniza y en la hidratación del cemento Portland, la información concerniente a aditivos y a las interferencias en el uso del cemento Portland debe aplicarse a los sistemas de estabilización/ solidificación que emplean reacciones puzolanicas. Aun así, algunos residuos orgánicos e inorgánicos contaminados con compuestos orgánicos son probablemente aceptables para la solidificación y estabilización empleando materiales puzolanicos. Se ha tratado residuos como los lodos de talleres de laminado, electrogalvanizado o lodos aceitosos provenientes de refinerías de petróleo. Sin embargo, se puede esperar que los residuos biológicos, lodos pinturas y algunos solventes, inhiban parcial o totalmente las reacciones basadas en cemento Portland o en materiales puzolanicos responsables de la solidificación (Wiles, 1989).

Las características físicas del residuo son también muy importantes. El tamaño y la forma de la partícula en el residuo y la dureza del aglutinante desempeña un papel importante en el funcionamiento de los procesos de tratamientos. La viscosidad de las mezclas puede cambiar con el tamaño y la forma de la partícula y afectar el agua disponible para las reacciones. Para las mezclas producidas que originan la resistencia aceptable es importante una relación agua/aglutinante adecuada. Un sobremezclado o un submezclado puede afectar adversamente la resistencia del producto final o también obstruir la fijación inicial.

Un retardo en la fijación (fraguado) puede o no ser perjudicial. Si el fraguado se retarda al punto que la resistencia es inaceptable o la contención del contaminante se extiende, resultara un producto de menor calidad que no funcionara satisfactoriamente. Sin embargo, si el retardo en el

fraguado es muy pequeño, entonces no representa un problema importante. En esta situación, la economía y el programa del proceso se convierte en los factores determinantes.

4.8.7.3. Tipos y requerimientos del proceso

El tipo de proceso de Solidificación/estabilización requerido y las condiciones específicas del proceso (como puede ser: modificaciones del residuo, tipos de mezclado, transportación, colocación y almacenamiento de los residuos tratados) son factores importantes que deben considerarse en la evaluación y selección de la tecnología de solidificación/estabilización. Es más fácil controlar y proporcionar una mezcla conveniente del aglutinante con la matriz del residuo en un tambor o proceso de planta que cuando se solidifica un pozo, remanso o una laguna. También afectan la evaluación y selección de la tecnología los requerimientos del proceso especiales como el tratamiento para remover los agentes de interferencia, el uso de aglutinantes de fraguado térmico y de macroencapsulación.

El manejo del producto tratado (por ej., su disposición en un relleno sanitario, almacenamiento, transporte etc.) es también importante en la selección de la tecnología de solidificación/estabilización (Dependiendo de los requerimientos de la reglamentación). Esto requiere que el material no sea peligroso. Así mismo otros esquemas utilizados, como su colocación en tambores (plástico o metal) para el almacenamiento en bodegas o en minas subterráneas, inyección in-situ en minas deben tomarse en cuenta.

4.9 INTERCAMBIO IONICO

4.9.1. Generalidades

Un intercambio de iones reversible entre las fases líquida y sólida. Los iones sostenidos por fuerzas electrostáticas en grupos funcionales cargados en la superficie de un sólido insoluble se reemplazan por iones de carga similar en una solución. El intercambio iónico es estequiométrico, reversible y selectivo en la remoción de especies iónicas disueltas. Los materiales de intercambio iónico deben tener sitios ión-activos en toda su estructura, alto rendimiento, selectividad por las especies iónicas, capacidad de regeneración, estabilidad física y química y baja solubilidad (Wentz, 1989).

El intercambio iónico es muy útil en el tratamiento de los residuos peligrosos. Algunas aplicaciones comunes son, la desalación, la separación de amonio y el tratamiento de aguas residuales con metales pesados, donde por medio de proceso de intercambio iónico, los iones de metales pesados se concentran en el regenerado gastado. El ablandamiento de agua por intercambio de iones sodio por calcio y magnesio es comúnmente practicado en el tratamiento de agua. Los primeros intercambiadores iónicos fueron los aluminosilicatos de sodio inorgánicos llamados zeolitas. Estos materiales tienen estructuras relativamente abiertas con canales y cavidades interconectadas disponibles para el movimiento iónico. La red tiene una carga eléctrica negativa balanceada por cationes que pueden remplazarse por otros. Algunos aluminosilicatos también intercambian aniones.

Los intercambiadores iónicos imparten menores características dentro de las resinas que aquellos ofrecidos por las zeolitas.

Las resinas orgánicas de intercambio iónico son las resinas sintéticas más importantes; generalmente estas son geles con una matriz de cadenas de hidrocarburos que tienen grupos iónicos capaces de intercambiarse. Las uniones cruzadas se llevan a cabo con enlaces carbón-carbón dando a la resina una buena estabilidad química, térmica y mecánica. La selectividad de ion puede controlarse con los grupos iónicos estables y fijos a la matriz. Las resinas sintéticas tienen capacidad de intercambio catiónico y aniónico. Las resinas orgánicas catiónicas tienen una alta capacidad de intercambio iónico y contienen grupos reactivos como sulfónicos, fenólicos y carboxílicos que pueden cargarse con cationes intercambiables. Las resinas de intercambio aniónicas tienen grupos ionizables como amonio cuaternario o grupos amino que pueden cargarse con iones intercambiables.

La mayoría de los intercambiadores iónicos son polímeros sintéticos insolubles en agua. El intercambio iónico, tiene una capacidad de intercambio limitada para almacenamiento de iones y eventualmente se satura. Entonces se lavan con una solución regeneradora, para reemplazar los iones indeseables acumulados y así el material intercambiable vuelve a tener una condición utilizable. Esta operación es un proceso cíclico, que involucra el intercambio iónico en servicio, lavado a contracorriente, regeneración y enjuague. Gran parte de las unidades de intercambio iónico contiene un lecho de resinas de intercambio iónico que se operan a flujo descendente. La unidad esta en servicio para un predeterminado nivel de derrame, primero se

lava con un flujo ascendente y entonces se regenera por una solución química de flujo descendente. El lecho resinoso se enjuaga con flujo descendente.

La solución alimentada a la columna de intercambiadores iónicos y la región de intercambio se moverá a través de la columna hasta agotamiento del lecho. Posteriormente, la columna se lava con agua a contracorriente para quitar los sólidos retenidos.

Durante el periodo de regeneración, la solución regeneradora fluye a través del lecho, desplazando iones indeseables y restaurando la resina a su condición original. Una corriente residual se genera durante esta fase y requerirá de disposición. En la operación de enjuagado el agua se desplaza el remanente gastado en el lecho. Este efluente de agua se descarta mientras haya contaminación del regenerante.

Una consideración importante en la selección de cualquier proceso de intercambio iónico es el residuo creado por la regeneración del lecho de intercambio iónico. El residuo puede reutilizarse o puede presentar un problema de disposición, como el ácido gastado en la regeneración de un intercambiador catiónico. Para un tratamiento apropiado de estos residuos, se debe determinar el flujo residual del paso de regeneración y la concentración de contaminantes.

La solución cáustica gastada en la regeneración de un intercambiador fuerte se puede utilizar para regenerar el intercambiador aniónico básico débil. Si los regenerantes gastados no pueden reutilizarse, deben tratarse para producir un efluente que no trastorne el sistema de tratamiento residual.

Para determinar el rendimiento de una resina intercambiador con un ion particular en solución, se debe realizar pruebas de porción.

Los intercambiadores iónicos típicos tienen de 2 a 8 pies de profundidad de lecho y opera de 2 a 6 gal/(min) (pie). La relación de altura - diámetro es aproximadamente 2 a 1, la altura debe ser suficiente para permitir una expansión del lecho durante el lavado a contracorriente, ya que las zeolitas se expanden aproximadamente 25% y los polímeros pueden duplicar en profundidad. La capacidad de intercambio se expresa generalmente como miliequivalentes por mililitro (meq/ml) (Wentz, 1989).

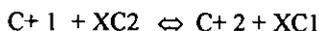
4.9.2. Tipos de intercambiadores

Existen intercambiadores con sitios cargados negativamente, llamados intercambiadores catiónicos debido a que admiten iones cargados positivamente. Los intercambiadores aniónicos tienen sitios cargados positivamente y atraen iones negativos. Las resinas de intercambio catiónico que tienen sitios reactivos de ácidos fuertes, como los grupos sulfúricos (SO_3H), remueven cationes fácilmente. Las resinas de intercambio catiónico de ácidos débiles que tienen grupos carboxílicos (COOH) remueven cationes como intercambio aniónico de base fuerte que poseen grupos amonio remueven fácilmente todos los aniones. Las resinas de intercambio aniónico de base débil con grupos amino, remueven principalmente ácidos minerales fuertes como:

$$\text{SO}_4^{2-} \text{Cl}^- \text{ y } \text{NO}_3^-$$

Las resinas de intercambio iónico tienen un número finito de sitios de intercambio.

Una ecuación generalizada para el intercambio de cationes es la siguiente:



Donde C+1 y C+2 son cationes y X es la resina intercambiadora.

La constante de equilibrio se representa como:

$$K = \frac{(\text{XC}^1)(\text{C}^+2)}{(\text{XC}^2)(\text{C}^+1)} = \left(\frac{\text{C}^1}{\text{C}^2} \right)_{\text{resina}} \left(\frac{\text{C}^2}{\text{C}^1} \right)_{\text{solución}}$$

Donde:

K = Constante de equilibrio

$\left(\frac{\text{C}^1}{\text{C}^2} \right)_{\text{resina}}$ = concentración de equilibrio de la resina

$\left(\frac{\text{C}^2}{\text{C}^1} \right)_{\text{solución}}$ = concentración de equilibrio de la solución

K representa la preferencia relativa de la resina para atraer y retener cationes C+ 1 en comparación con los cationes C+2.

La constante de equilibrio es directamente proporcional a la preferencia del ion por el intercambiador, Las resinas de intercambios catiónico generalmente prefieren cationes de altas valencias que reaccionan fuertemente con los sitios de intercambio de las resinas y son menos propensos para formar complejos. Para resinas fuertes, la clasificación de selectividad preferentemente para cationes comunes son:

- | | |
|--------------------|---------------------------------|
| 1)Ba ²⁺ | 9)Zn ²⁺ |
| 2)Pb ²⁺ | 10) Mg ²⁺ |
| 3)Sr ²⁺ | 11) Ag ²⁺ |
| 4)Cr ²⁺ | 12)Cs ⁺ |
| 5)Ni ²⁺ | 13) K ⁺ |
| 6)Cd ²⁺ | 14)NH ₄ ⁺ |
| 7)Cu ²⁺ | 15)Na ⁺ |
| 8)Co ²⁺ | 16)H ⁺ |

Por ejemplo, la selectividad de intercambio de cationes que el Pb²⁺ tiene preferencia sobre el Mg²⁺.

Los intercambiadores anionicos son polimeros que incluyen intercambiadores de base débil y de base fuerte. El grupo funcional es una amina. Los intercambiadores de base débil contiene un grupo mínimo secundario o terciario que puede absorber ácidos fuertes. Los intercambiadores de bases fuertes contienen una misma cuaternaria.

Estos únicamente pueden remover ácidos minerales fuertes, como el HCl, H₂SO₄, HNO₃ y tienen capacidad de intercambio mínima para ácidos débiles. Los intercambiadores de base fuerte remueven la alcalinidad de agua por sustitución de iones cloro.

Para resinas mas fuertes la clasificación preferente se selectividad para iones comunes es:

SO=2
I
NO
CrO 3
Br
Cl
OH

Por ejemplo la selectividad de intercambio anionica indica que el SO=4 Tiene preferencia sobre el Cl (Wentz, 1989).

4.9.3. APLICACIONES

En operaciones de galvanizado de metales, se utilizan resinas de intercambio anionico para recuperar ácido cromico de aguas de enjuagado, también para intercambiar cianuro y complejos de cianuro metálico.

Comercialmente, se han demostrado los procesos de recuperación de compuestos quimicos provenientes de los baños de electrogalvanizado ácido-cobre, ácido-zinc, níquel, estaño, cobalto y cromo. El proceso también se utiliza para purificar soluciones de galvanizado y así, dar un periodo de vida mas largo (Higgins, 1989).

4.9.4. EQUIPO

Un sistema de intercambio iónico, generalmente consiste de un tanque de almacenamiento de agua residual, prefiltros, recipientes de intercambio anionico o catiónico y equipo de tregeneración ácido-básico (Higgins, 1989).

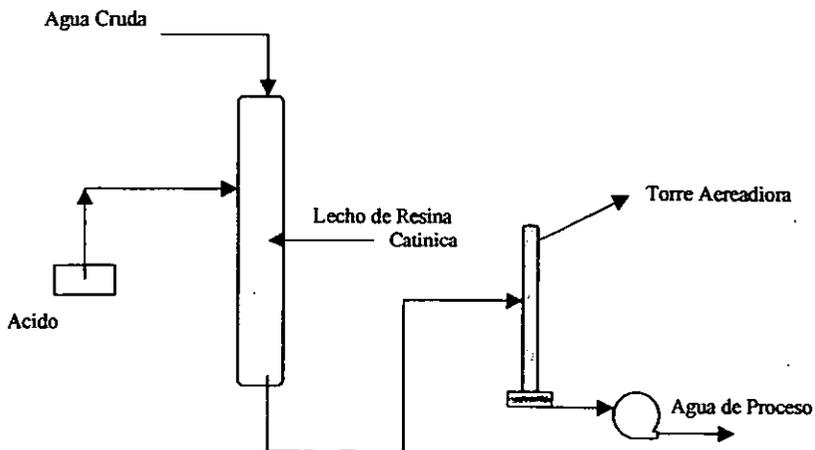


Figura 4.9. Proceso de Intercambio Iónico

CAPITULO. 5

EVALUACION DE LAS TECNOLOGIAS QUE EMPLEAN PROCESOS FISICOQUIMICOS PARA EL TRATAMIENTO DE RESIDUOS PELIGROSOS

La selección de las metodologías de tratamiento, dependen de muchos factores, entre los cuales se deben considerar:

- La naturaleza del residuo a tratar;
- El estado físico del residuo;
- La concentración de la corriente a tratar;
- El equipo;
- El equipo auxiliar;
- Pre o post – tratamiento requerido;
- La efectividad y el costo de la tecnología.

Esto, es porque debido a la naturaleza del residuo (si es orgánico o inorgánico) y el estado físico en que se presente, que puede ser en forma líquida (corrientes caudalosas residuales) como sólida (sedimentos y suelos), semi-sólida (lodos) o gaseosas (emisiones atmosféricas) se tienen diferentes alternativas de tratamiento por procesos fisicoquímicos.

La concentración de la sustancias peligrosas que están presentes en los efluentes residuales, el equipo necesario y los dispositivos del proceso influyen considerablemente en los costos del tratamiento, los cuales se incrementan si el proceso requiere de pre o post-tratamiento.

A continuación se presentan las características de cada de uno de los procesos fisicoquímicos:

La precipitación química es un proceso ampliamente utilizado, su implementación no es muy costosa y es aplicable a las corrientes residuales que contienen metales pesados. Se requiere de un tanque de reacción con agitación. Se debe de utilizar un pre-tratamiento cuando en la corriente a tratar están presentes residuos de cianuro o cromo VI. Así mismo se debe considerar que los sólidos precipitados requieren una separación por sedimentación y/o filtración. El costo esta en función del tamaño del equipo a utilizar y la concentración de la corriente a tratar y de los reactivos químicos empleados en el proceso.

La neutralización se aplica a corrientes residuales ácidas o básicas y a compuestos orgánicos como fenoles y ácidos sulfónicos, este tipo de tratamiento se utiliza principalmente como una operación preliminar para otros procesos debido a que no producen una destrucción efectiva del residuo, pero lo hace mas apropiado para otro tipo de tratamiento. El equipo que se requiere es muy sencillo se puede emplear tanques de reacción con agitación, lagunas o columnas absorbedoras en operaciones continuas o discontinuas. Se debe contar con instrumentación apropiada para un buen control de ph, así como dispositivos de bombeo de muestras. Es necesario equipo auxiliar como recipientes de igualación, clasificadores o

sistemas de remoción de vapor. El costo de capital depende de lo mencionado anteriormente y el costo de operación depende de la concentración y volumen de la corriente residual.

La hidrólisis, es de gran importancia para los residuos orgánicos aromáticos y alifáticos y se puede aplicar a corrientes líquidas principalmente. Este tipo de tratamiento, al igual que la neutralización, es muy útil cuando se combina con otros procesos. La hidrólisis se puede llevar a cabo en un equipo sencillo con tanques de reacción. El costo de capital varía dependiendo del equipo y los costos de operación estarán en función de las condiciones de reacción.

La fotólisis encuentra una amplia aplicación para destrucción de biocidas. Requiere de un proceso de tratamiento secundario que mineralice los fotoproductos CO_2 , H_2O y Cl . Se requiere un recipiente que contenga el material a irradiar y radiar y una fuente de luz ultravioleta que puede ser una lámpara de mercurio. Los costos de capital pueden ser substanciales dependiendo del equipo utilizado. La concentración del biocida a tratar también influye en los costos.

Es factible aplicar el proceso de oxidación-reducción a corrientes que tengan metales, cianuros, así como a residuos orgánicos a bajas concentraciones como fenoles, aminas etc. Este tipo de tratamiento se puede realizar en operaciones continuas o semicontinuas. El equipo empleado es un reactor debido a que la reacción provoca un incremento en la temperatura se requiere de equipo de monitoreo. Los costos de tratamiento dependen de los reactivos químicos utilizados.

La deshalogenación se emplea para la destrucción química específica de compuestos orgánicos halogenados y se puede emplear en suelos, sedimentos, lodos, corrientes acuosas y corrientes residuales mezcladas. Existen varios procesos de deshalogenación a nivel comercial de laboratorio. Se cree que esta área de la deshalogenación química será de gran importancia en el futuro.

La ozonación, es una oxidación que se lleva a cabo por medio del ozono para tratar contaminantes peligrosos orgánicos e inorgánicos. Es posible una oxidación completa de contaminantes orgánicos a nitrógeno y bióxido de carbono con tiempos de reacción y dosis adecuadas por lo que no se requiere de tratamiento adicional. Se pueden emplear sistemas con ozono y luz ultravioleta para desintoxicar aguas industriales con compuestos aromáticos y alifáticos. El equipo que se requiere es un generador de ozono en el lugar donde se va a utilizar debido a que es un gas inestable. Se debe utilizar inyectores de ozono para la difusión de este en la corriente a tratar la eficiencia del ozono se determina por la característica del agua residual, la cinética el pH y la temperatura.

Se debe contar con equipo de monitoreo y control para proporcionar información relacionada con la eficiencia y confiabilidad.

Los costos capitales pueden variar hasta un 50% dependiendo de las especificaciones del generador de ozono.

Los factores principales que deben evaluarse incluyen: la producción máxima de ozono a una concentración específica, la producción variable de ozono a una concentración

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

específica, equipo auxiliar, instrumentación de monitoreo y control, piezas de repuesto, costos de instalación, costo de arranque y garantías de funcionamiento. Los costos de operación de la generalización de ozono dependen fundamentalmente de los costos de energía eléctrica necesaria para la producción de ozono, secadores, ventiladores, compresores y equipo de inyección utilizados.

Las tecnologías de estabilización/solidificación se aplican a residuos inorgánicos y radiactivos y pueden emplearse a suelos, sedimentos y lodos. Los procesos de cementación son más apropiados para residuos inorgánicos, catiónicos y los residuos orgánicos e inorgánicos aniónicos son más apropiados para los procesos de encapsulación y este tipo de tecnologías varían de acuerdo al aglutinante empleado, el residuo, las condiciones de sitio y otros factores; ej., los procesos que utilizan reacciones de sedimentación con material puzolánico, son bajos en costo y fáciles de usar pero aumentan el volumen que se debe manejar. Sin embargo con la encapsulación el volumen incrementado puede ser muy pequeño.

Este tipo de tratamientos se puede llevar a cabo por procesos discontinuos, continuos, planta móvil y procesos in-situ.

Para poder realizar una selección de la técnica de estabilización solidificación se debe tomar en cuenta los siguientes factores:

1.- Objetivo del tratamiento; es decir, si solo se quiere hacer una separación de los líquidos del residuo, hacer al residuo aceptable para su disposición en tierra o convertirlos en no peligrosos.

2.- Características del residuo, que es un factor muy importante. El residuo debe ser compatible ya que algunos compuestos afectan adversamente las características de resistencia, durabilidad y permeabilidad de las mezclas residuo aglutinante.

3.- Tipos y requerimientos del proceso. Si se llevan a cabo por procesos discontinuos, continuos etc. Condiciones específicas del proceso (como modificaciones en el residuo, tipos de mezclado, transportación, etc.), requerimientos especiales del proceso (como el tratamiento para remover los agentes de interferencia) y el manejo del producto tratado.

Economía.- el costo de las tecnologías de estabilización/solidificación se considera bajo comparado con otras técnicas de tratamiento debido a que la materia prima es muy económica, el equipo esta disponible en industrias de concreto y afines, los costos variaran dependiendo de las características del residuo, transporte, aseguramiento y control de calidad.

El intercambio iónico encuentra utilidad en operaciones de galvanizado de metales y residuos con cianuro este tipo de proceso resulta más efectivo en combinación con otros. El equipo que requiere el intercambio iónico generalmente consiste en un tanque de almacenamiento de agua residual, prefiltros, recipientes de intercambio anionico y cationico y equipo de generación ácido-básico. La concentración de contaminantes y el equipo necesario que influye en los costos de operación.

Tabla 5.1 EVALUACION DE LAS TECNOLOGIAS QUE EMPLEAN PROCESOS FISICOQUIMICOS PARA EL TRATAMIENTO DE RESIDUOS PELIGROSOS

Proceso	Aplicación	Ventajas	Desventajas
Precipitación Química	Para reducir la dureza del agua, metales tóxicos Residuos corrosivos y licor de baño químico de metales gastados en las operaciones de acabado de acero y hierro	- Materia prima barata y fácil de manejar - Recuperación del metal - Reactividad segura - Operación y mantenimiento económicos -	- Disposición de lodos generados - Requerimiento Químico de aditivos - Emisiones volátiles
Neutralización	Soluciones exclusivamente ácidas o básicas (agua residuos industriales corrientes orgánicas e inorgánicas)	- Operación y mantenimiento de equipo barato - Agentes de neutralización baratos	- No produce una destrucción efectiva de los residuos
Hidrólisis	Para compuestos orgánicos aromáticos, alifáticos y halogenados	Operación y mantenimiento de equipo barato - Agentes de neutralización baratos	- Costo de energía alta - Formación de productos indeseables
Fotólisis	En la destrucción de bioxidas		- Requiere de proceso secundario - Equipo costoso
Oxidación y Reducción Química	Residuos que contienen trazas de metal, residuos tóxicos inorgánicos y orgánicos fenoles y pesticidas	- Representa un medio seguro de tratamiento y fácil de monitoriar - Es aplicable para todos los líquidos, suspensiones y lodos - Materia prima barata y fácil manejo - No existe corriente de lavado	- Algunos compuestos son resistentes a Bajas Temperaturas y Presiones - usar catalizadores - Instalación de equipo caro - Es eficiente para corrientes a bajas concentraciones
Deshalogenación	- Compuestos orgánicos halogenados en dilución, material complejo como suelos, lodos y varias corrientes acuosas que contengan compuestos orgánicos haloaromáticos y haloalifáticos	Proceso económico	- Se maneja sodio metálico tetrahidrofurano y éter - Su campo de aplicación es limitado - No se conoce mucha información de esta.
Ozonación	Se utiliza en tratamiento de agua potable municipal	- Generación en sitio a partir del aire, se usa inmediatamente, no requiere de almacenamiento - Es un oxidante muy fuerte, reacciona con una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos incluyendo metales - Se requiere de condiciones de temperatura y pH menos críticas que otros oxidantes	- Tiene un elevado costo de capital en comparación con otros sistemas oxidantes - No degrada los compuestos clorados de bajo peso molecular - El gas de salida debe de recibir un tratamiento si tiene ozono presente

Tabla 5.1. Continuación.

Proceso	Aplicación	Ventajas	Desventajas
Estabilización / Solidificación	A residuos de acabado de metal, galvanoplastia, desechos de minas, lodos efluentes de tratamientos, lodos sedimentados y lodos ácidos cenizas de incineración, lodos de producción de alimentos y residuos de la emisiones de gas	- Bajos en costo y fáciles de usar - Se puede utilizar en proceso continuo o discontinuo - Costo del tratamiento barato	- Incrementan el volumen total que se debe manejar - No es muy eficiente
Intercambio iónico	- En operaciones de Galvanizado de metales - Recuperación de compuesto químicos provenientes de los baños de electrogalvanizado	- Fácil de operar - Rehuso de agua - Recuperación del metal - Reactividad segura	Dificultad de mantenimiento - Alto costo de energía - Susceptible a la suciedad

En la siguiente tabla 5.2 se presentan las diferentes formas de tratamiento físico-químico que se pueden emplear para la estabilización algunos residuos peligrosos.

RESIDUO	CONSTITUYENTES PELIGROS	TRATAMIENTO
Agua fuerte del vidrio		Neutralización
Agua residual de raspado y lavado en la producción de forato	forato, formaldehído, ester de ácido fosforoditioico	Hidrólisis seguida de tratamiento con lodos activos
Bases fijas de dimetil sulfato	Dimetil sulfato	Incineración; hidrólisis alcalina; depósito en confinamiento controlado
Jales de los procesos de concentración de los metales pesados	Metales pesados, cianuros	Recuperación o confinamiento en presas de jales
Lodos de baños de aceites en el templado y tratamiento de calor de metales donde se utilizan cianuros	Sales de cianuro	Cloración alcalina; reacción con sulfato ferroso, con ozono; secado y depositado en confinamiento c.
Lodos del ánodo electrolítico en la producción primaria de Zinc	Cadmio, Arsénico	Recuperación; conversión a hidroxidos para disminuir solubilidad; solidificación; secado y depósito en C. C.
Lodos de lavadores de efluentes Gaseosos de hornos de carbón y altos hornos	Complejos de cianuro	Cloración alcalina; reacción con sulfato ferroso, con ozono; secado y depositado en confinamiento c.
Lodos de operaciones de coquizado	Complejos de cianuro	Cloración alcalina; reacción con sulfato ferroso, con ozono; secado y depositado en confinamiento c.
Lodos de operaciones primarias en la producción de cobre	Acido sulfúrico	Neutralización, secado y depósito en confinamiento C.
Lodos de tratamiento de agua de residuos de templado en las operaciones de calor de metales	Complejos de cianuro	Cloración alcalina; reacción con sulfato ferroso, con ozono; secado y depositado en confinamiento c.
Lodos de tratamiento de agua en la producción de forato	Forato; Acido fosforoditioico, ester de ácido fosforoditioico	Hidrólisis alcalina; incineración; secado y depósito de C. C.

RESIDUO	CONSTITUYENTE PELIGROSOS	TRATAMIENTO
Lodos de tratamiento de aguas residuales del templado y tratamiento de calor de metales	Cromo hexavalente ; cadmio; níquel; complejos de cianuro	Para los cianuros: Cloración alcalina; reacción con sulfato ferroso; reacción con ozono; secado y depósito en C. C. Para metales pesados: conversión a compuestos insolubles (hidroxidos y sulfatos); reducción para el cromo hexavalente ; solidificación; secado y depósito en C. C.
Lodos de tratamientos de aguas en la producción primaria de Zinc	Cadmio; Arsénico	Recuperación; conversión a compuestos no solubles (hidroxidos; sulfatos) secado y depósito en C. C.
Lodos de tratamiento de aguas en la producción de pigmentos amarillos y naranjas de cromo	Cromo hexavalente; Plomo	Recuperación; conversión a compuestos no solubles (hidroxidos; sulfatos) secado y depósito en C. C.
Lodos de tratamiento de aguas de la producción de pigmento amarillo de Zinc	Cromo hexavalente	Recuperación; conversión a compuestos no solubles (hidroxidos; sulfatos) secado y depósito en C. C.
Lodos de tratamiento de aguas de la producción de pigmentos azules de fierro		Para el cromo: reducción; Recuperación; conversión a compuestos no solubles (hidroxidos; sulfatos); solidificación; secado y depósito en C. C. Para los cianuros: Cloración alcalina; reacción con sulfato ferroso; reacción con ozono; secado y depósito en C. C.
Lodos de tratamiento de aguas de la producción de pigmentos de naranja de molibdato	Cromo hexavalente; Complejos de cianuro	Recuperación; conversión a compuestos no solubles (hidroxidos; sulfatos) secado y depósito en C. C.
Lodos de tratamiento de aguas de la producción de pigmentos verdes de cromo, óxidos de cromo (anhídros e hidratados)	Cromo hexavalente; Plomo	Recuperación; conversión a compuestos no solubles (hidroxidos; sulfatos) secado y depósito en C. C.
Lodos de tratamiento de aguas del proceso electrolítico en la producción de cloro	Cromo hexavalente	Recuperación; conversión a compuestos no solubles (hidroxidos; sulfatos) secado y depósito en C. C.
Lodos de las soluciones de los procesos de galvanoplastia	Mercurio	Cloración alcalina; reacción con sulfato ferroso; reacción con ozono; secado y depósito en C. C.
Residuos de cribado del drenaje en el proceso de curtiduría en las siguientes subcategorías: pulpado de pelo, preparación de pieles (teñido), teñido al cromo, reteñido, acabado húmedo.	Sales de Cianuro	Recuperación; conversión a compuestos no solubles (hidroxidos; sulfatos) secado y depósito en C. C.
Residuos del centrifugado en la producción de disocianato de tolueno	Cromo hexavalente	Incineración, oxidación y depósito en C.C.
Residuo del horno en la producción de pigmentos verdes de óxido de cromo	Dinitrotolueno, Toluendiamina, Catalizador de fierro, Disiocianato de tolueno	Recuperación; conversión a compuestos no solubles (hidroxidos; sulfatos) secado y depósito en C. C.

RESIDUO	CONSTITUYENTE PELIGROSOS	TRATAMIENTO
Residuos de filtración del ácido dietilfosforico en la producción de forato	Cromo hexavalente	Hidrólisis alcalina, incineración depósito en C. C.
Residuos de flotación de los procesos de flotación selectiva en las operaciones de recuperación de metales a partir de minerales	Acido fosforodioico; Esteres del ácido fosforodioico	Para los cianuros: Cloración alcalina; reacción con sulfato ferroso reacción con ozono; secado y deposito en C. C. Para metales pesado: conversión a compuestos insolubles (hidroxidos y sulfatos) reducción para el cromo hexavalente; solidificación secado y depósito en C. C.
Residuos de lixiviado de cadmio en la producción primaria de Zinc	Complejos de Cianuro	Recuperación; conversión a compuestos no solubles (hidroxidos; sulfatos) secado y deposito en C. C.
Residuos de la pulpa química en la producción de papel	Cadmio	Secado y depósito en C. C.
Residuos del aceite en la fabricación de acero		Recuperación; incineración; absorción y depósito en C. C.
Residuos conteniendo mercurio de procesos electrolíticos	Sales de Cianuro	Recuperación; conversión a compuestos no solubles (hidroxidos; sulfatos) secado y deposito en C. C.
Residuos ácidos en el recubrimiento de partes de las aeronaves	Mercurio	Neutralización-sedimentación depósito en C. C.
Sales generadas en la producción de misma y ácido cacodilico		Recuperación; conversión a compuestos no solubles (hidroxidos; sulfatos) secado y deposito en C. C.
Sedimento de los residuos de la laguna de tratamiento de aguas de cianidación en las operaciones de recuperación de metales a partir de minerales	Arsénico	Para los cianuros: Cloración alcalina; reacción con sulfato ferroso reacción con ozono; secado y deposito en C. C. Para metales pesado: conversión a compuestos insolubles (hidroxidos y sulfatos) reducción para el cromo hexavalente ; solidificación secado y depósito en C. C.
Sedimentos de la corriente del separador de agua residual en la producción de acrilonitrilo	Complejos de Cianuros; metales pesados	
Sedimentos de la destilación de la producción de nitrobenzeno por nitración de benzeno		Neutralización; incineración; depósito de sedimentos en un C. C.
Sedimentos de la destilación de la recuperación de tolueno en la producción de disulfoton	m-Dinitrobenzeno; 2,4-dinitrolueno; Acido sulfúrico	Incineración, hidrólisis alcalina
Soluciones gastadas de baños de cianuro en las operaciones de metales a partir de minerales	Tolueno, ácido fosforodioico, Esteres del ácido fosforodioico	Para los cianuros: Cloración alcalina; reacción con sulfato ferroso reacción con ozono; secado y deposito en C. C. Para metales pesado: conversión a compuestos insolubles (hidroxidos y sulfatos) reducción para el cromo hexavalente ; solidificación secado y depósito en C. C.

RESIDUO	CONSTITUYENTE PELIGROSO	TRATAMIENTO
Soluciones gastadas de las operaciones de galvanoplastia	Complejo de cianuro; metales pesados	Para los cianuros: Cloración alcalina; reacción con sulfato ferroso reacción con ozono; secado y depósito en C. C. Para metales pesado: conversión a compuestos insolubles (hidroxidos y sulfatos) reducción para el cromo hexavalente ; solidificación secado y depósito en C. C.
Soluciones de grabado de silicio	Sales de cianuro, metales pesados	Neutralización; incineración; depósito de sedimentos en un C. C.
Soluciones alcalinas en la limpieza de las aeronaves	Acido fluorhídrico	Neutralización sedimentación deposit en C. C.
Soluciones de la extrusión de aluminio	Aceites de corte	Incineración depósito en C. C.
Soluciones ácidas de la limpieza química	aceites de corte	Neutralización sedimentación depósito de los sedimentos en C. C.
Licor de tratamiento del acero inoxidable		Reducción; conversión a compuestos no solubles (hidroxidos; sulfatos) solidificación y depósito en C. C. intercambio iónico (para cromo hexavalente)
Acidos en el procesamiento de películas	Cromo hexavalente, Plomo	Neutralización-sedimentación, depósito en confinamiento C.

C.C. Confinamineto Controlado

CONCLUSIONES

Los problemas causados por el mal manejo de residuos peligrosos son cada día más graves en todo el mundo. Para los países en vía de desarrollo, en concreto en México es indispensable establecer un sistema apropiado de manejo de residuos peligrosos, para evitar que se presenten situaciones de graves consecuencias.

Gran parte de los materiales que se desechan encierran un valor económico y pueden ser revalorizados a través de actividades de reuso, de reciclaje o de recuperación de materiales secundarios.

La gran diversidad y heterogeneidad de los residuos peligrosos dificulta el establecimiento de criterios claros de clasificación y por tanto, el manejo de los mismos. Entre los intentos que han surgido para clasificar de forma coherente y ordenada a los residuos industriales se ha considerado su composición química, física, descripción genérica (aguas, breas, lubricantes, colas, disolventes, envases, sedimentos, carbones activados, catalizadores, lodos, soluciones, otros.), el proceso industrial que les da origen y las características que los hacen peligrosos: Corrosivo, Reactivo, Explosivo, Tóxico e Inflamable.

El empleo de procesos físico-químicos para la estabilización de residuos peligrosos es una herramienta de uso imperativo que ayuda a mantener el equilibrio ecológico, ya que constituye la base de las tecnologías empleadas para el abatimiento de los mismos. El propósito de estas tecnologías es la modificación de las propiedades físicas, químicas o biológicas, reducir el volumen e inmovilizar a los componentes tóxicos, que se encuentren en un residuo peligroso. La selección más apropiada para un residuo depende de muchos factores, algunos de los más importantes son: la naturaleza del residuo a tratar, el estado físico del residuo, la concentración de la corriente a tratar, el equipo a utilizar, el equipo auxiliar y pre o post-tratamiento requerido.

Después de haber realizado una evaluación de los procesos físico-químicos que se consideraron en el presente trabajo: Precipitación Química, Neutralización, Hidrólisis, Fotólisis, Oxidación y Reducción Química, Estabilización/Solidificación, Deshalogenación, Ozonación e Intercambio Iónico. Se encontró que dependiendo de las propiedades y características del residuo a tratar va a ser el proceso a emplear para su estabilización.

Los tratamientos que utilizan procesos físico-químicos involucran el uso de reacciones químicas para transformar las corrientes residuales peligrosas en sustancias menos peligrosas, así como tratamientos físicos para facilitar su separación. Este tipo de procesos fomentan la recuperación y el reuso de sustancias químicas, obteniéndose así subproductos útiles y efluentes residuales ambientalmente aceptables.

BIBLIOGRAFIA

Programa para la Minimización y Manejo Integral de Residuos Industriales Peligrosos de México.

SEMARNAP, INE.

1996

Garfias y Ayala, Francisco Javier

Barojas Weber

Residuos Peligrosos México

I.N.E.

1995

Casanelles, Eusebi

La Contaminación hoy

Editorial, Taide-Barcelona

1983

Díaz Barraga Fernando

Los Residuos Peligrosos en México

Evaluación de Riesgo a la Salud

Mayo 1996

Norma Técnica para el Rehuso y Reciclaje de Residuos Peligrosos en México

Dirección de Normatividad y Regulación Ecológica

Mayo 1993

Norma Técnica para Diversos Métodos de Tratamientos y Disposición Final de residuos Peligrosos 4ª Parte

Dirección de Normatividad y Regulación Ecológica

mayo 1993

Sánchez Meza, Juan Carlos

Normas Técnicas Ecológicas para Tratamiento químico de Residuos Peligrosos

SEDUE

1988

De Nava Cortinas Cristina

Residuos Peligrosos en México y el mundo

Serie Monografía No. 3

SEDESOL, INE DGIyDT.

1993

M. en C. Julia Carabias Lillo

Ing. Gabriel Quadri de la Torre

Bases para una Política Nacional de Residuos Peligrosos

SEMARNAP, I.N.E. 1994

Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente
en Materia de Residuos Peligrosos
Marzo 1988

Memorias del Congreso Los Residuos Sólidos y Peligrosos "Recurso o Desperdicio"
AMCRESPAC

Curso Latinoamericano de Residuos Sólidos y Peligrosos
Modulo II
Control de Residuos Peligroso
AMCRESPAC
Octubre 1997

Margarita Yolanda Espíndola Zepeda
Georgina Fernández Villagómez
Procesos Físico-Químicos Para Estabilización de Residuos Peligrosos

CENAPRED
Coordinación de Investigación
Area de Residuos Peligrosos
Junio 1993

Ander P. y J. Sonnessa. (1976), Principios de química "Ed. Limusa, México

Ayres G.H., (1970) " Análisis químico cuantitativo" Ed. Harla S.A. de C.V.

Calvert J.G. y Pitts J.N. " Photochemistry" Ed. Wiley; New York.

Chung N.K. (1989) " Standard handbook of hazardous wastes" Ed. McGraw-Hill N.Y.

Cullinane M.J. y L.W.Jones (1986) " Handbook for Stabilization/Solification of
Hazardous Waste", USEPA Hazardous Waste Engineering Research Laboratory,
Cincinnati Ohio .

Davis, M.L., y D. A. Cornwell (1991), "Introduction to Environmental Engineering"
Ed. McGraw-Hill, New York.

Evans F.L. "Ozone in Water and wastewater treatment" Ann Arbor Science Michigan.

Fieser L.F. y M. Fieser "Reagents for Organic Synthesis" Ed. Wiley New York.

Fochtman H. M. (1989) " Standar Handbook of hazardous wastes treatment and
disposal" Ed. McGraw-Hill New York

Freeman H. M. (1989) " Standar Hanbook of Hazrdous wastes treatment and disposal"
Ed. McGraw-Hill New York.

- Higgins T.E. (1989) "Hazardous waste minimization handbook" Lewis Publisher Michigan.
- Jones J.N. R.M. Bricka y D.E. Thompon (1985) "Factors affecting Stabilization/Solidification of hazardous waste" Land disposal of hazardous wastes procedente de onceavo simposio anual de investigación, (USEPA) Cincinnati, Ohio, Abril
- Kearney, P.C. y Mazzochi, P.H. (1989) "Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment" Photolysis, ed. Mc Graw-Hill New York.
- Kiang Y.H. y A.A. Metry (1982) "Hazardous waste Processing Technology" Ed. Ann Arbor Science, Michigan.
- Kiang Y. H. (1989) "Standar Handbook of Hazardous Wastes Treatment and Disposal" Mc Graw-Hill., New York.
- Kornel M. J. (1989) "Brief Technologies available for hazardous wastes" Oxidación Química, E.P.A.
- Lindsay M. J. M.E. Hackman (1985) "Sodium Borohydride reduces hazardous waste" 40ava Conferencia anual de Residuos Industriales, U.S.A
- Malone P.G. L.W. Walsh (1985) "Guide to the disposal of chemically Stabilized and Solidified waste" USEPA September
- Novak F.C. "Ozone for Industrial wastewater treatment" octava conferencia anual de contaminación industrial, Houston. Texas
- Oku. A. (1978), "A complete dechlorination of polychlorinated biphenyl by sodium naphthalene", Chemistry and Industry,
- Patterson J. W. Et al "Carbonate Precipitation for Heavy Metals Pollutants" E. U.
- Phifer y Mc Tighe (1988) "phase-transfer catalyst. I. heterogeneous reactions involving an ion transfer by quaternary" Journal of the American Chemical Society.
- Pojasek R.B. "Toxic and hazardous waste disposal" Ann Arbor Science Publisher. Michigan
- Poon C.S. C.J. Peters y R. Pery (1993) "Youthof stabilization processes in the control of toxic wastes" Effluent and water treatment New York.
- Telles R.W. y H. R. Lubowitz (1984) "Review of fixation processes to manage hazardous wastes" USEPA y oficina de manejo de agua y residuos Cincinnati Ohio.
- Wentz C.A. (1989) "Hazardous Waste Management", Mc Graw-Hill Publishing Co., New York.

Wiles R. W. (1989) "Toxic and hazardous wastes", Procedimientos de la 16ava conferencia de residuos peligrosos del atlantico.

Willard H.H. " Metodos Instrumentales de Análisis." Ed. C.E.C.S.A.