



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN

“TRATAMIENTO PARA LOS RESIDUOS
TÓXICOS GENERADOS EN LOS
ELECTRODEPÓSITOS DE ANODIZADO,
CINCADO, CROMADO, NIQUELADO Y
PLATEADO”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A:

JAZMINE REBOLLAR BENITEZ

Y

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN QUÍMICA INDUSTRIAL

P R E S E N T A:

JUAN MANUEL HERNÁNDEZ SÁNCHEZ

ASESOR: Q. CELESTINO SILVA ESCALONA

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MÉXICO 2010



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.



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
 UNIDAD DE ADMINISTRACION ESCOLAR
 DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.
 FACULTAD DE ESTUDIOS
 SUPERIORES
 ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
 DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLAN
 PRESENTE

ATN: L.A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ
 Jefa del Departamento de Exámenes
 Profesionales de la FES Cuautitlán.

Con base en el Art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis:

Tratamiento para los residuos tóxicos generados en los electrodepósitos de
anodizado, cincado, cromado, niquelado y plateado.

Que presenta la pasante Jazmine Rebollar Benítez

Con número de cuenta: 30128061-5 para obtener el título de:
Ingeniera Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”

Cuautitlan Izcalli, Mex. a 05 de Noviembre del 2010

PRESIDENTE IQ. Graciela Ruth Delgadillo García

[Firma]

VOCAL Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez

[Firma]

SECRETARIO Q. Celestino Silva Escalona

[Firma]

1er SUPLENTE Q. María de las Mercedes Montemayor y García

[Firma]

2º SUPLENTE QI. Griselda Avila Enriquez

[Firma]



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
 UNIDAD DE ADMINISTRACION ESCOLAR
 DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.
 FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
 DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES
 ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
 DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLAN
 PRESENTE



ATN: L.A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ
 Jefa del Departamento de Exámenes
 Profesionales de la FES Cuautitlán.

Con base en el Art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis:

Tratamiento para los residuos tóxicos generados en los electrodepósitos de anodizado, cincado, cromado, niquelado y plateado.

Que presenta el pasante Juan Manuel Hernández Sánchez

Con número de cuenta; 09608789-1 para obtener el título de:

Licenciado en Química Industrial

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”

Cuautitlan Izcalli, Mex. a 05 de Noviembre del 2010

PRESIDENTE IQ. Graciela Ruth Delgadillo García

[Firma manuscrita]

VOCAL Dr. Eliqio Pastor Rivero Martínez

[Firma manuscrita]

SECRETARIO Q. Celestino Silva Escalona

[Firma manuscrita]

1er SUPLENTE Q. María de las Mercedes Montemayor y García

[Firma manuscrita]

2º SUPLENTE Ql. Griselda Avila Enriquez

[Firma manuscrita]

AGRADECIMIENTOS.

A DIOS.

Por bendecirnos con el regalo más lindo que pudo habernos dado, la vida y el amor por ella. Por ser quien guía nuestro camino apartándonos de los peligros al brindarnos alegría y esperanza. Gracias a ti señor por permitirnos vivir este momento.

A LA VIRGEN DE GUADALUPE.

Por bendecirnos con tu amor de madre, cuidando de nosotros y vigilando por nuestro bienestar. Gracias virgencita por darnos felicidad y dicha.

A NUESTROS PADRES.

Por brindarnos todo su apoyo, sin el y sin sus consejos no seríamos las personas que ahora somos. Gracias a ustedes por darnos su cariño y sus cuidados.

A NUESTRO AMOR.

Por darnos la fuerza para seguir luchando por nuestras metas, combatiendo juntos cada obstáculo que se nos presente. Gracias a nuestro amor, lealtad y confianza.

A LA UNAM.

Por abrirnos sus puertas hacia la educación y transmitirnos sus valores. Gracias a nuestra máxima casa de estudios por el honor de ser parte del espíritu universitario.

A LA FES-C.

Por contribuir en nuestra formación profesional. Gracias a sus profesores por su dedicación y entrega.

A NUESTRO ASESOR.

Q. Celestino Silva Escalona.

Por todo su apoyo, sabiduría, interés y dedicación que nos aportó durante nuestro desarrollo profesional.

A NUESTROS SINODALES.

Por compartir sus invaluable conocimientos de especialidad en su ramo, logrando enriquecer nuestra investigación de tesis:

IQ. Graciela Ruth Delgadillo García.

Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez.

Q. María de las Mercedes Montemayor y García.

QI. Griselda Ávila Enríquez.

DEDICATORIAS.

A MI AMORCITO.

Gracias por tu compañía, por tus detalles, tu esfuerzo y sencillez, por tu cariño, confianza, lealtad y alegría, tú eres la luz de mi vida. Gracias por tu amor.

A MIS ABUELITOS.

Abuelito: Gracias por estar conmigo en los momentos más difíciles de mi vida, por tus valores y enseñanzas, por tu amor y cariño. Gracias por ser mi Padre.

Abuelita: Gracias por tu apoyo, comprensión y confianza. Gracias por quererme como a una hija.

A MI MAMÁ.

Gracias por tu confianza y esfuerzo, por esos días que estuviste a mi lado apoyándome, aconsejándome y alentándome. Gracias por impulsar mi vida.

A MIS HERMANAS.

Gracias por hacer a un lado las diferencias que a veces tenemos. Gracias por quererme.

“Si ustedes no hubieran estado ahí cuando más los necesité jamás habría llegado este momento. Gracias por su afecto, los quiero mucho”

JAZMINE.

DEDICATORIAS.

AL AMOR DE MI VIDA.

Gracias por ser mi compañera, por enseñarme a compartir tristezas, alegrías y momentos de superación como este. Gracias por tu impulso y ser una gran mujer que me cuida y me ama. Amo tu alegría, tu ternura y la forma en que me miras todos los días con gran amor y admiración.

A MI MADRE.

Gracias por ser mi madre, educándome con grandes principios y valores, por tu cariño y apoyo. Por enseñarme a no ser conformista, a ser independiente pero siempre humilde y respetuoso.

A MI PADRE.

Gracias por apoyarme en los momentos más difíciles de mi vida, por tus consejos y educación, por ser el único que creyó en mí y lograr el hombre que ahora soy. Te quiero mucho, eres a quien más admiro por tu inteligencia, sabiduría y honestidad.

A MIS HERMANOS.

Gracias por su gran cariño de hermanos, por haber compartido un hogar en donde crecimos con fuertes principios apoyándonos en todo momento. Gracias por su ejemplo.

A MI AMIGO CARLITOS.

Gracias por ser el único gran amigo que siempre me ha apoyado, escuchado y me ha dado buenos consejos. Gracias a tu familia que me ha recibido con gran afecto.

“Gracias a todos, que me han apoyado y me han dado su cariño, saben que pueden contar conmigo en todo momento que me necesiten, al igual que ustedes lo han estado para mí, les dedico mi más grande esfuerzo todos los días”.

Manuel Hernández.

ÍNDICE.

OBJETIVOS.	5
INTRODUCCIÓN.	6
CAPÍTULO I. IDENTIFICACIÓN DE LAS EMPRESAS CON ACTIVIDADES DE ELECTRODEPOSICIÓN EN LA ZONA METROPOLITANA DEL VALLE DE MÉXICO. NORMALIZACIÓN ANTE LAS ENTIDADES GUBERNAMENTALES.	
1.1 Identificación de las empresas en la Zona Metropolitana del Valle de México.	8
1.2 Normatividad acerca del manejo, disposición y tratamiento de los residuos tóxicos de electrodeposición.	11
1.2.1 Normas oficiales mexicanas aplicables a la industria de electrodeposición.	12
1.2.1.1 Caracterización de residuos peligrosos.	12
1.2.1.2 Manejo de sustancias peligrosas.	14
1.2.1.3 Almacenamiento etiquetado y transporte de residuos peligrosos.	14
1.2.1.4 Prevención y control de la contaminación del agua.	14
1.2.1.5 Prevención y control de la contaminación atmosférica.	15
1.2.1.6 Protección contra ruido.	15
1.2.1.7 Protección y seguridad en las aéreas de trabajo.	16
CAPÍTULO II. DESCRIPCIÓN DE LOS PROCESOS DE ELECTRODEPOSICIÓN, IDENTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS PUNTOS DE EMISIÓN Y FLUJO DE RESIDUOS.	
2.1 Descripción de los procesos de anodizado, niquelado, cromado, cincado y plateado.	21
2.1.1 Proceso de anodizado.	21
2.1.2 Proceso de niquelado.	22
2.1.3 Proceso de cromado.	23
2.1.4 Proceso de cincado.	25
2.1.5 Proceso de plateado.	26
2.2 Descripción, identificación y caracterización de los puntos de emisión y flujos de residuos generados en la limpieza y preparación de las superficies.	27
2.2.1 Limpieza con disolventes.	27
2.2.2 Limpieza acuosa ácida y alcalina.	31
2.2.3 Limpieza con abrasivos y térmicos.	32
2.3 Descripción, identificación y caracterización de los puntos de emisión y flujos de residuos generados en los procesos de electrodeposición.	33
2.3.1 Flujo de residuos provenientes de la electrodeposición.	33
2.4 Operaciones de enjuague.	34
2.4.1 Enjuague de pre-tratamiento.	34
2.4.2 Enjuague con agua.	34
2.4.3 Baños y enjuagues de metal.	34
2.4.4 Aguas residuales provenientes de derrames.	34

2.4.5 Aguas de enjuague.	35
2.5 Caracterización e identificación de los efluentes generados en los procesos de anodizado, niquelado, cromado, cincado y plateado.	35

CAPÍTULO III. EMISIONES DE DISOLVENTES AL AIRE. PREVENCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN, TRATAMIENTO DE RESIDUOS Y SISTEMAS DE CONTROL.

3.1 Destilación de disolventes.	38
3.2 Reducción de las emisiones provenientes de las operaciones de limpieza con disolventes.	39
3.2.1 Tapas.	39
3.2.2 Altura de la tolerancia.	40
3.2.3 Enfriadores refrigerados.	40
3.2.4 Conmutadores de seguridad.	41
3.2.5 Adsorbedores de carbono.	41

CAPÍTULO IV. RESIDUOS DE BASE ACUOSA. PREVENCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN Y TRATAMIENTO.

4.1 Reducción del uso de agua.	45
4.1.1 Enjuague de cascada.	45
4.1.2 Evaporación.	46
4.1.3 Celdas de conductividad.	47
4.1.4 Reguladores de caudal.	47
4.1.5 Reutilización del agua.	47
4.1.6 Enjuague por rociado.	47
4.2 Sustitución de materiales.	48
4.2.1 Agua des-ionizada.	48
4.2.2 Recubrimiento con alúmina.	48
4.2.3 Recubrimiento con cinc.	48
4.2.4 Recubrimiento con cromo.	48
4.2.5 Recubrimiento con níquel.	48
4.2.6 Recubrimiento con plata.	49
4.3 Reducción de las escurriduras.	49
4.4 Recuperación de los metales.	50
4.4.1 Evaporación.	51
4.4.2 Intercambio de iones.	58
4.4.3 Electrólisis.	60
4.4.4 Ósmosis inversa.	61
4.4.5 Electrodialísis.	64

4.4.6	Cristalización por congelamiento.	66
4.5	Regeneración del baño electrolítico.	66
4.5.1	Carbono activado.	66
4.5.2	Reemplazo selectivo.	66
CAPÍTULO V. RESIDUOS SÓLIDOS PELIGROSOS. PREVENCIÓN Y TRATAMIENTO.		
5.1	Coagulación, floculación y clarificación.	67
5.1.1	Coagulación.	68
5.1.2	Floculación.	68
5.1.3	Clarificación.	69
5.2	Deshidratación de lodos residuales, ultrafiltración y micro-filtración.	72
5.2.1	Deshidratación de lodos residuales.	72
5.2.2	Ultrafiltración/Micro filtración.	75
5.3	Estabilización y solidificación.	76
5.4	Fijación de metales en escoria.	77
CAPÍTULO VI. PROCESOS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES.		
6.1	Reducción de cromo hexavalente.	78
6.1.1	Reducción por anhídrido sulfúrico.	79
6.1.2	Reducción por sulfato ferroso.	80
6.1.3	Ánodos de hierro.	80
6.2	Oxidación de cianuros.	80
6.2.1	Cloración alcalina.	80
6.2.2	Oxidación electrolítica.	81
6.2.3	Ozonización con luz UV.	81
6.2.4	Oxidación de aire húmedo.	82
6.2.5	Oxidación térmica.	82
6.2.6	Oxidación de ozono.	82
6.3	Precipitación de metales pesados.	83
6.3.1	Precipitación de hidróxido.	83
6.3.2	Borohidruro de sodio.	84
6.3.3	Precipitación de sulfuro.	84
CAPÍTULO VII. TRATAMIENTO DE RESIDUOS PARA LOS ELECTRODÉPOSITOS DE ANODIZADO, CINCO, CROMADO, NIQUELADO Y PLATEADO.		
7.1	Proceso de Anodizado.	85
7.1.1	Recuperación de hidróxido de sodio.	86

7.1.2 Recuperación de aluminio.	86
7.1.3 Recuperación de ácido sulfúrico.	87
7.2 Proceso de Cincado.	88
7.2.1 Oxidación de cianuros.	89
7.2.2 Eliminación de cinc de los baños de decapado.	89
7.2.3 Eliminación de cinc.	90
7.3 Proceso de Cromado.	91
7.3.1 Reducción de cromo hexavalente.	92
7.3.2 Cromado a partir de cromo trivalente.	94
7.4 Proceso de Niquelado.	94
7.4.1 Remoción de níquel.	95
7.5 Proceso de Plateado.	96
7.5.1 Eliminación de cianuros.	97
7.6 Recomendaciones para minimizar y recuperar los residuos.	100
CONCLUSIONES.	102
TÉRMINOS MÁS COMUNES.	103
BIBLIOGRAFÍA.	106

OBJETIVOS.

OBJETIVO GENERAL.

- Conocer las principales etapas de electrodeposición de anodizado, cromado, niquelado, cincado y plateado e identificar los puntos de emisión de residuos tóxicos generados por estos procesos de electrodeposición.

OBJETIVOS PARTICULARES.

- Identificar las empresas con actividades de electrodeposición en la Zona Metropolitana del Valle de México.
- Conocer la normatividad que aplica a los procesos de electrodeposición, para cumplir con los requerimientos establecidos por las entidades gubernamentales en cuestión de residuos propios de estos procesos.
- Sugerir un tratamiento adecuado del flujo de residuos partiendo de diferentes técnicas de tratamiento fisicoquímicas.

INTRODUCCIÓN.

La electrodeposición es un proceso electroquímico utilizado para el tratamiento de superficies, depositando una capa metálica (y en ciertos casos no metálica) sobre la superficie de las piezas. Se basa en el paso de la corriente eléctrica entre dos metales diferentes (electrodos) que están inmersos en un líquido conductor (electrolito), dentro de una celda electroquímica. Una celda electroquímica es un dispositivo experimental, que al hacer pasar una corriente eléctrica se lleva a cabo una reacción redox.¹

En cada paso del proceso de electrodeposición las piezas serán procesadas a través de una serie de soluciones a base de agua que contienen una o más sustancias químicas que limpian, remueven óxidos o recubren las piezas químicas, estos compuestos químicos podrían presentar una reacción desfavorable con el proceso siguiente por lo que después de la mayoría de los pasos se aplica un enjuague con agua, la cual se contamina con las sustancias químicas del proceso y debe recibir un tratamiento purificador antes de ser descargada. Los compuestos químicos solubles en agua se encuentran en ella disociados es decir, divididos en partículas dotadas de cargas eléctricas diferentes a las que se les denomina iones. En efecto bajo la acción del campo eléctrico originado por la tensión entre los electrodos, los iones dotados de carga positiva (cationes) viajan hacia el electrodo cargado negativamente y los iones dotados de carga negativa (aniones) van hacia el electrodo positivo. Puesto que los iones son portadores de cargas eléctricas, circulará a través del baño una corriente eléctrica. En una celda electroquímica el ánodo es el electrodo en el que se lleva a cabo la oxidación y en el cátodo se efectúa la reducción.

Antes de realizar un recubrimiento metálico sobre una pieza es necesario efectuar un tratamiento para remover impurezas como óxidos, grasas, aceites, pinturas, polvo; etc. Esta etapa consiste en operaciones de limpieza y preparación de las superficies. Una vez limpia la pieza se sumerge dentro de un baño electrolítico en donde se deposita el metal sobre la superficie de esta pieza.

En la electrodeposición, el recurso más empleado para prevenir la contaminación consiste en emplear enjuagues con agua, donde las piezas se sumergen en tanques de enjuague previos y posteriores a la etapa de electrodeposición, las sustancias químicas que se recolectan durante el enjuague con agua se devuelven al tanque de proceso para reponer las pérdidas por evaporación. La segunda alternativa más usada en la prevención de la contaminación es la sustitución de algunas sustancias químicas, logrando una significativa reducción de efluentes en el flujo de residuos.

Para evitar la contaminación de soluciones algunos procesos cuentan con accesorios tales como filtros, intercambiadores de calor y depuradores de aire, estos accesorios pueden ser fuentes adicionales de desechos químicos junto con otras operaciones como el mantenimiento del tanque de proceso, la limpieza de metales por medio del baño químico, la desoxidación y

¹ SOCIEDAD PÚBLICA DE GESTIÓN AMBIENTAL, “Libro Blanco para la minimización de residuos y emisiones. Recubrimientos electrolíticos”, España. IHOBE S.A. 2000 [22]

el grabado químico de las piezas metálicas, el desengrasado del solvente y la producción de agua des-ionizada para los enjuagues cítricos y el revestimiento del tanque.

Las primeras aplicaciones de la electrodeposición, a principios del siglo pasado se limitaron con los metales preciosos; dorado y plateado, posteriormente se halló la utilidad de los recubrimientos de níquel y poco a poco, al ir progresando la técnica se han conseguido los actuales depósitos de metales raros (indio, rodio, paladio, etc.). La electrodeposición se emplea en utensilios que diariamente utilizamos como joyas, baterías recargables, tarjetas electrónicas; también se llega a emplear en la fabricación de acero inoxidable, pinturas cromadas, piezas automotrices, aeronaves, catalizadores; etc. La electrodeposición no solo se aplica sobre sustratos metálicos, la mayoría de los plásticos, cerámicas y otros materiales pueden someterse a electrodeposición mediante soluciones y equipos especializados.

Existen pequeñas empresas o “talleres” que llevan a cabo procesos de electrodeposición, logrando obtener importantes ganancias, pero ¿qué harán con sus residuos?, ¿cómo regulan la emisión de estos residuos? ¿Dónde los depositan? Y ¿quién verifica y cuestiona sobre el confinamiento de sus residuos tóxicos? Si algunos de estos talleres no están registrados y supervisados por ninguna entidad gubernamental ¿Qué sucede con ellos?. En este trabajo se darán diferentes opciones para que personas y empresas como estas puedan manipular sus residuos, contribuyendo con el cuidado del medio ambiente al cumplir con las normas implementadas por las entidades gubernamentales.

Las entidades gubernamentales han creado ciertas normas para poder reducir y controlar los efectos que causan los residuos generados por la electrodeposición a la población y medio ambiente. En este trabajo también se mencionará la normalización gubernamental que le aplica a los procesos de electrodeposición, de tal manera que el lector comprenda la importancia del tratamiento de los residuos tóxicos provenientes de la industria de electrodeposición.

También el lector podrá conocer los procesos de electrodeposición de anodizado, cincado, cromado, niquelado y plateado e identificar los puntos de emisión en donde se generen residuos atmosféricos, sólidos y líquidos; en esta tesis se expondrán algunas técnicas para el manejo, disposición y tratamiento adecuado de los mismos, con el fin de que los lectores puedan implementar estas técnicas de tratamiento fisicoquímico dentro de un proceso industrial, haciendo que este sea más eficiente y menos contaminante.

CAPITULO I IDENTIFICACIÓN DE LAS EMPRESAS CON ACTIVIDADES DE ELECTRODEPOSICIÓN EN LA ZONA METROPOLITANA DEL VALLE DE MÉXICO. NORMALIZACIÓN ANTE LAS ENTIDADES GUBERNAMENTALES.

En la actualidad existen numerosas empresas dedicadas a la electrodeposición, esta actividad se utiliza en el tratamiento de superficies con el fin de efectuar un acabado metálico para proteger el material de la corrosión y oxidación. A lo largo de todo el proceso se manejan diferentes sustancias químicas, orgánicas e inorgánicas, dichas sustancias dan lugar a residuos peligrosos, los cuales son desechados dentro de la naturaleza, tomando como medio de transferencia al aire, agua, suelo; etc., con el paso de los años esto se ha convertido en un problema ambiental con severas consecuencias para la humanidad. Aunque, no todas las empresas desechan sus residuos en los ríos, mares, lagos, etc., existen empresas preocupadas por el manejo y disposición de estos residuos que cumplen con lo establecido en las leyes y normas gubernamentales; con el propósito de proteger al ambiente de estos residuos peligrosos.

1.1 IDENTIFICACIÓN DE LAS EMPRESAS EN LA ZONA METROPOLITANA DEL VALLE DE MÉXICO.

La industria manufacturera mexicana sigue siendo una de las actividades económicas más dinámicas para la economía del país, contribuyendo con un 19% del Producto Interno Bruto (PIB). Dentro de este sector macro, se encuentra la industria de los acabados metálicos y electrodeposición; una actividad de gran importancia económica y ambiental; los bienes producidos en este sector cada vez son más aceptados en el mercado nacional e internacional; no obstante los procesos involucrados para obtener tales beneficios, de manera implícita generan residuos que por sus características peligrosas requieren atención especial para su adecuado manejo.

La estructura empresarial de la Zona Metropolitana del Valle de México; correspondiente al sector de electrodeposición está dividida en tres segmentos básicos: (1) grandes industrias con secciones de galvanoplastia, (2) pequeñas y medianas empresas PYMES integradas y (3) talleres de servicios. Algunas de estas empresas se encuentran registradas ante la ley y por lo tanto se tiene un registro de la cantidad de desechos que generan y se conocen las medidas que estas empresas están tomando para minimizar sus residuos, ya sea, modificando su proceso industrial o solicitando la ayuda de empresas ecológicas, aunque esta última no es la mejor opción ya que hay residuos que se pueden recuperar y reutilizar en el proceso, ahorrándose los gastos que estas empresas ecológicas les generan.

Existen otras pequeñas empresas (talleres) que no están registrados ante la ley, de las cuales se desconoce la cantidad de sus residuos y si reducen o tratan estos desechos tóxicos. Por tanto la información estadística básica es indispensable para la elaboración de diagnósticos y para la formulación e instrumentación de planes y programas, basándose en las leyes y normas creadas por entidades gubernamentales.

Los principales subsectores industriales demandantes de electrodeposición son los siguientes:

- Electrodomésticos
- Acabados para la construcción
- Grifería y muebles sanitarios
- Muebles de cocina
- Muebles de oficina
- Industria automotriz y aeronáutica
- Industria eléctrica y electrónica
- Joyería y ornamenta

Tales sectores industriales demandan, principalmente, procesos de cromado, cincado, niquelado, plateado y anodizado. Las industrias dedicadas a ésta actividad y que son miembros de CANACINTRA, se presentan a continuación en la tabla 1.1. En ella se muestra la distribución de unidades económicas en la Zona Metropolitana del Valle de México que abarca el Distrito Federal y el Estado de México, enlistando sólo los municipios y delegaciones en donde existen empresas de electrodeposición.

Tabla 1.1 Distribución de unidades económicas del giro de electrodeposición en la Zona Metropolitana del Valle de México. [1]

Entidad Federativa/ (Delegación o Municipio)	Número de unidades económicas
Distrito Federal	
Álvaro Obregón	5
Azcapotzalco	17
Benito Juárez	5
Coyoacán	2
Cuauhtémoc	6
Gustavo A. Madero	11
Iztacalco	7
Iztapalapa	12
Miguel Hidalgo	3
Venustiano Carranza	3
Estado de México	
Atizapán	2
Netzahualcóyotl	4
Ecatepec	3
Los Reyes	1
Naucalpan de Juárez	4
Tlalnepantla	8
Tultitlán	2
Total	95

Con base en la información de la tabla 1.1 el 74.73 % de las industrias dedicada a esta actividad en la Zona Metropolitana del Valle de México, se ubica en el Distrito Federal y el

resto se encuentra distribuidas en los municipios del Estado de México; sobresale la contribución de la delegación Azcapotzalco por ser un importante corredor industrial en la zona. Las micro-empresas tienen el mayor porcentaje de unidades económicas dedicadas a esta actividad.

Se sabe que en la industria de la electrodeposición se generan residuos altamente tóxicos para el medio ambiente y la humanidad, destacando efluentes, residuos sólidos, humos, gases y vapores; En la tabla 1.2 se identifican estos residuos, generados por industrias dedicadas a la electrodeposición. Por tal motivo esta industria es considerada como una actividad de alto impacto ambiental como se muestra en la tabla 1.3.

Tabla 1.2 Tipos de residuos característicos de electrodeposición y su volumen de generación anual. [3]

RESIDUO	GENERACIÓN ANUAL
Basura industrial *	849.82 ton
Lodos de tratamiento de aguas residuales y de las operaciones de desengrase.	825.40 ton
Efluentes de agua residual provenientes de los procesos de electrodeposición.	803.40 m ³
Aluminato de sodio	60.00 ton
Aceites lubricantes gastados y de corte usados en las operaciones de maquinado. +	4.30 m ³
Residuos provenientes de las operaciones de barrenado, esmerilado y polvos de pulido. +	53.60 ton
Residuos de pinturas, solventes, usados en las operaciones de pintado y limpieza. +	22.00 ton
Viruta de metal +	163.43 ton
Resinas sintéticas fenólicas	3.80 ton
Otros. **	13.10 ton
Total ***.	2,798.85 ton
* Basura Industrial: Cartón, papel, plástico, vidrio, latas, residuos del área de pulido y esmerilado, envases vacíos de materia prima, estopas impregnadas de aceite generadas en el área de mantenimiento. ** Otros: Tierras de recuperación del proceso de electrodeposición por inmersión, Aserrín impregnado con gasolina blanca. *** Total considerando 1 ton. + Estos residuos son generados durante la etapa de preparación de piezas en el área metalmecánica.	

La cantidad total de residuos industriales reportados revelan que 1,991.15 toneladas anuales corresponden a residuos peligrosos y no peligrosos en estado sólido y 807.7 m³/año a residuos

líquidos.

Tabla 1.3. Grado de impacto de la industria de electrodeposición. [2]

TIPO DE RESIDUOS	ALTO IMPACTO	MEDIO IMPACTO	BAJO IMPACTO
SÓLIDO	X		
LÍQUIDO	X		
GASEOSOS	X		
RUIDO		X	

Se observa que la contribución de la basura industrial define el límite más alto en cuanto a la generación de residuos, tal situación se atribuye a algunas prácticas de manejo; la forma más común es la mezcla de los residuos sólidos municipales no peligrosos (residuos de oficinas, servicios sanitarios, residuos alimenticios, etc.), con algunos de los residuos peligrosos generados durante el proceso. También se puede observar que algunos de estos residuos son característicos de las etapas de preparación de las piezas (residuos de pulido, aceites lubricantes gastados, solventes, residuos metálicos), y hay otros residuos generados por el proceso de electrodeposición (trazas de metales, vertidos, sustancias químicas).

1.2 NORMATIVIDAD ACERCA DEL MANEJO, DISPOSICIÓN Y TRATAMIENTO DE LOS RESIDUOS TÓXICOS DE ELECTRODEPOSICIÓN.

Como ya se vio la electrodeposición es una actividad de alto impacto ambiental por lo que con el paso de los años se han creado entidades gubernamentales con el fin de verificar que las industrias cumplan con los regímenes establecidos en ciertas normas, con el propósito de minimizar los residuos generados por dicha industria.

La Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA), es el marco legal que fija las condiciones para la protección al ambiente, así como la preservación y restauración del equilibrio ecológico. De este marco genérico que establece la Ley se desprenden diversos reglamentos y normas específicas en materia de protección ambiental del agua, aire y suelo.

La Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR), establece la obligación de la persona o empresa generadora de residuos peligrosos de reportar la generación de sus residuos y darles un manejo adecuado en el envasado, almacenamiento en planta, transporte, tratamiento y disposición final, así como una clasificación e identificación correcta.

En esta Ley se especifica que en todo el territorio nacional, la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), a través del Instituto Nacional de Ecología (INE), es la autoridad competente en materia de residuos peligrosos, especialmente para las autorizaciones correspondientes al manejo de éstos, incluyendo los trámites administrativos y legales necesarios.

1.2.1 NORMAS OFICIALES MEXICANAS APLICABLES A LA INDUSTRIA DE ELECTRODEPOSICIÓN.

Las Normas Oficiales Mexicanas (NOM'S) en materia ambiental, además de permitir a las autoridades el establecer límites máximos permisibles de emisión de contaminantes a diferentes medios y de las condiciones para su verificación, permiten crear una atmósfera de certidumbre jurídica tanto para los generadores de contaminantes, como para los prestadores de servicios involucrados, de la misma forma permiten promover el cambio tecnológico. A continuación se describen brevemente las NOM'S aplicables al giro de electrodeposición.

1.2.1.1 Caracterización de Residuos Peligrosos.

NOM-052-SEMARNAT-2005, QUE ESTABLECE LAS CARACTERÍSTICAS, EL PRECEDIMIENTO DE IDENTIFICACIÓN, CLASIFICACIÓN Y LOS LISTADOS DE LOS RESIDUOS PELIGROSOS.

En esta Norma los residuos considerados peligrosos se clasifican por giro industrial y proceso así como por fuente no específica, incluyendo el Código de Peligrosidad de los Residuos (CPR) en donde se clasifican a en residuo como corrosivo, reactivo, explosivo, tóxico ambiental, tóxico agudo, tóxico crónico, inflamable, biológico-infeccioso. Los residuos provenientes de la actividad de electrodeposición se clasifican como se indica en la tabla 1.4.

Tabla 1.4. Clasificación de residuos peligrosos para el acabado de metales. [6]

CLASIFICACIÓN DE RESIDUOS PELIGROSOS POR FUENTE NO

ESPECÍFICA	
BENEFICIO DE METALES	
CPR	RESIDUO PELIGROSO
Tt	Lodos de tratamiento de aguas residuales de apagado de las etapas de tratamiento térmico de metales donde los cianuros son usados en los procesos.
Tt	Lodos de tratamiento de aguas residuales de operaciones de electrodeposición.
Tt	Lodos de los baños de anodización del aluminio y lodos de tratamiento de aguas residuales del revestimiento de aluminio por conversión química.
R, Tt	Residuos de los baños en etapas de electrodeposición donde los cianuros son usados en los procesos.
R, Tt	Soluciones gastadas de baños de cianuro de las etapas de electrodeposición
R, Tt	Soluciones gastadas de los baños de limpieza en etapas de electrodeposición en donde los cianuros son usados en los procesos.
R, Tt	Residuos de los baños de aceite en las etapas de tratamiento térmico de los metales.
CLASIFICACIÓN POR TIPO DE RESIDUOS, SUJETOS A CONDICIONES PARTICULARES DE MANEJO	
ACABADO DE METALES Y ELECTRODEPOSICIÓN	
T	Lodos de los taques de enfriamiento con aceites utilizados en las etapas de tratamiento en caliente de metales.
T	Lodos provenientes de las operaciones de decapado o del desengrasado
T, C	Lodos provenientes de los baños de cromado, niquelado o cincado de piezas metálicas.
T	Lodos de tratamiento de las aguas residuales provenientes de las etapas de enjuague de piezas metálicas para remover soluciones concentradas.
OTROS RESIDUOS	
ACABADO DE METALES Y ELECTRODEPOSICIÓN	
T	Aceites gastados en las operaciones de tratamiento en caliente de metales.
T	Sales precipitadas de los baños de regeneración de níquel.
T	Residuos conteniendo mercurio de los procesos electrolíticos.
T, C	Residuos de catalizadores agotados.
SOLUCIONES GASTADAS	
ACABADO DE METALES Y ELECTRODEPOSICIÓN	
T	Soluciones gastadas de los baños de anodización de aluminio.
R, T	Soluciones gastadas de cianuro de los crisoles de limpieza con baños de sales en las operaciones de tratamiento de las etapas de tratamiento en caliente.
T	Soluciones gastadas provenientes de las etapas de decapado.
* Tt = Tóxico crónico R = Reactivo T = Tóxico C = Corrosivo	

1.2.1.2 Manejo de Sustancias Peligrosas.

NOM-005-STPS-1998, RELATIVA A LAS CONDICIONES DE SEGURIDAD EN LOS CENTROS DE TRABAJO PARA EL ALMACENAMIENTO, TRANSPORTE Y MANEJO DE SUSTANCIAS QUÍMICAS PELIGROSAS.

En esta Norma se establecen las condiciones de seguridad e higiene para el manejo, transporte y almacenamiento de sustancias químicas peligrosas, para prevenir y proteger la salud de los trabajadores y evitar daños al centro de trabajo.

NOM-010-STPS-1999, CONDICIONES DE SEGURIDAD E HIGIENE EN LOS CENTROS DE TRABAJO DONDE SE PRODUZCAN, ALMACENEN O MANEJEN SUSTANCIAS QUÍMICAS CAPACES DE GENERAR CONTAMINACIÓN EN EL MEDIO AMBIENTE LABORAL.

Esta Norma establece medidas para prevenir daños a la salud de los trabajadores expuestos a las sustancias químicas contaminantes del medio ambiente laboral, y establecer los límites máximos permisibles de exposición en los centros de trabajo donde se manejen, transporten, procesen o almacenen sustancias químicas que por sus propiedades, niveles de concentración y tiempo de exposición, sean capaces de contaminar el medio ambiente laboral y alterar la salud de los trabajadores.

1.2.1.3 Almacenamiento Etiquetado y Transporte de Residuos Peligrosos.

NOM-003-SCT-2000, CARACTERÍSTICAS DE LAS ETIQUETAS DE ENVASES Y EMBALAJES DESTINADAS AL TRANSPORTE DE SUSTANCIAS, MATERIALES Y RESIDUOS PELIGROSOS.

En esta Norma se establece las características, dimensiones, símbolos y colores de las etiquetas que deben portar todos los envases y embalajes, que identifican la clase de riesgo que representan durante su transportación y manejo de las sustancias, materiales y residuos peligrosos.

1.2.1.4 Prevención y Control de la Contaminación del Agua.

NOM-001-SEMARNAT-1996, QUE ESTABLECE LOS LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES DE CONTAMINANTES EN LAS DESCARGAS DE AGUAS RESIDUALES EN AGUAS Y BIENES NACIONALES.

Esta Norma establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, con el objeto de proteger su calidad y posibilitar sus usos.

NOM-002-SEMARNAT-1996, QUE ESTABLECE LOS LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES CONTAMINANTES EN LAS DESCARGAS DE AGUAS RESIDUALES A LOS SISTEMAS DE ALCANTARILLADO URBANO Y MUNICIPAL.

Tabla 1.5 Límites máximos permisibles para contaminantes de las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. [11]

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES			
PARÁMETROS (miligramos por litro, excepto cuando se especifique otra)	Promedio Mensual	Promedio Diario	Instantáneo
Grasas y Aceites	50	75	100
Sólidos Sedimentables (mililitros por litro)	5	7.5	10
Arsénico total	0.5	0.75	1
Cadmio total	0.5	0.75	1
Cianuro total	1	1.5	2
Cobre total	10	15	20
Cromo hexavalente	0.5	0.75	1
Mercurio total	0.01	0.015	0.02
Níquel total	4	6	8
Plomo total	1	1.5	2
Zinc total	6	9	12

1.2.1.5 Prevención y Control de la Contaminación Atmosférica.

NOM-043-SEMARNAT-1993, QUE ESTABLECE LOS NIVELES MÁXIMOS PERMISIBLES DE EMISIÓN A LA ATMÓSFERA DE PARTÍCULAS SÓLIDAS PROVENIENTES DE FUENTES FIJAS.

Esta Norma clasifica los niveles máximos de emisión a la atmósfera de partículas sólidas, dentro de las zonas críticas de la República Mexicana y el resto del país. Considerando como zona crítica el lugar en donde se generan altas concentraciones de contaminantes de la atmósfera registrados. El área metropolitana de la Ciudad de México esta dentro de las zonas críticas.

1.2.1.6 Protección Contra Ruido.

NOM-011-STPS-2001, RELATIVA A LAS CONDICIONES DE SEGURIDAD E HIGIENE EN LOS CENTROS DE TRABAJO DONDE SE GENERE RUIDO.

En esta Norma se establecen las condiciones de seguridad e higiene en los centros de trabajo donde se genere ruido que por sus características, niveles y tiempo de acción, sea capaz de alterar la salud de los trabajadores; los niveles máximos y los tiempos máximos permisibles de exposición por jornada de trabajo, su correlación, y la implementación de un programa de conservación de la audición.

NOM-081-SEMARNAT-1994, ESTABLECE LOS LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES DE EMISIÓN DE RUIDO DE LAS FUENTES FIJAS Y SU MÉTODO DE MEDICIÓN.

Esta Norma establece los límites máximos permisibles de emisión de ruido generado por

fuentes fijas y el método de medición por el cual se determina su nivel emitido hacia el ambiente.

1.2.1.7 Protección y Seguridad en las Áreas de Trabajo.

NOM-001-STPS-1999, RELATIVA A LAS CONDICIONES DE SEGURIDAD E HIGIENE EN LOS EDIFICIOS, LOCALES, INSTALACIONES Y ÁREAS EN LOS CENTROS DE TRABAJO.

En esta Norma se establecen las condiciones de seguridad e higiene que deben tener los edificios, locales, instalaciones y áreas en los centros de trabajo, para su funcionamiento y conservación, y para evitar riesgos a los trabajadores.

NOM-002-STPS-1999, RELATIVA A LAS CONDICIONES DE SEGURIDAD PARA LA PREVENCIÓN Y COMBATE DE INCENDIOS EN LOS CENTROS DE TRABAJO.

Esta Norma establece las condiciones mínimas de seguridad que deben existir, para la protección de los trabajadores y la prevención y protección contra incendios en los centros de trabajo.

NOM-004-STPS-1999, RELATIVA A LOS SISTEMAS DE PROTECCIÓN Y DISPOSITIVOS DE SEGURIDAD EN LA MAQUINARIA, EQUIPO QUE SE UTILICE EN LOS CENTROS DE TRABAJO.

En esta Norma se establecen las condiciones de seguridad y los sistemas de protección y dispositivos para prevenir y proteger a los trabajadores contra los riesgos de trabajo que genere la operación y mantenimiento de la maquinaria y equipo.

NOM-018-STPS-2000, SISTEMA PARA LA IDENTIFICACIÓN Y COMUNICACIÓN DE PELIGROS Y RIESGO POR SUSTANCIAS QUÍMICAS PELIGROSAS EN LOS CENTROS DE TRABAJO.

En esta Norma se establecen los requisitos mínimos de un sistema para la identificación y comunicación de peligros y riesgos por sustancias químicas peligrosas, que de acuerdo a sus características físicas, químicas, de toxicidad, concentración y tiempo de exposición, puedan afectar la salud de los trabajadores o dañar el centro de trabajo.

CAPITULO II. DESCRIPCIÓN DE LOS PROCESOS DE ELECTRODEPOSICIÓN, IDENTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS PUNTOS DE EMISIÓN Y FLUJO DE RESIDUOS.

Los procesos de electrodeposición son de suma importancia en la actualidad debido a las características tan favorables que poseen los recubrimientos metálicos sobre cierto material (metales, plásticos, cerámicas, etc.) como ya se menciono anteriormente. El principal objetivo de la electrodeposición es evitar la oxidación y corrosión que la humedad y la contaminación ambiental pueden ocasionar a las piezas. Este proceso asegura un recubrimiento de toda la pieza (por dentro y fuera), así mismo una vez cubierta la pieza no es necesario realizar ningún tipo de mantenimiento y proporciona un mayor nivel de vida útil, además de proporcionar un bonito acabado.

Todas las operaciones asociadas con los procesos de electrodeposición tienen puntos de emisión y flujos de residuos específicos. La mayoría de las fuentes de emisiones al aire ocurren durante las operaciones de limpieza del metal y preparación de las superficies. Estas emisiones contienen vapores orgánicos provenientes de los disolventes y los vapores ácidos y álcalis provenientes de los materiales acuosos de limpieza. Además durante las operaciones de acabado de las superficies se emiten partículas de residuos que generalmente conforman los lodos concentrados del mantenimiento del baño, así como los lodos residuales.

Para poder localizar un punto de emisión se deben considerar todas las descargas derivadas de los procesos de electrodeposición, así como también los vertidos originados por distintos usos del agua. El ciclo de recubrimiento metálico que sigue después de los pasos de pre tratamiento puede ser muy sencillo, como por ejemplo una secuencia de limpieza – enjuague – depósito electrolítico – enjuague – secado, o muy complejo, requiriendo una serie de pasos de limpieza, seguidos de pasos adicionales de inmersión en ácido (decapado), electrodeposición, activación (decapado suave), múltiples enjuagues y la deposición de más de un metal. Todos los pasos de procesamiento dentro de un ciclo dado se tienen que organizar de manera que las soluciones no se contaminen entre sí.

Los desechos asociados a la actividad de electrodeposición poseen sin dunda alguna importancia relevante, aquellos que en forma de efluentes son liberados en el alcantarillado. Le siguen en importancia los desechos sólidos y semisólidos, generados por el propio proceso productivo, o como resultado de las operaciones y procesos de tratamiento de los efluentes.

Antes de efectuar el proceso de electrodeposición es necesario realizar un tratamiento a las piezas; como pulido, desengrase, decapado, pasivado y un gran número de enjuagues; una vez terminado este pre-tratamiento se procede con la electrodeposición y el secado. En la figura 2.1 se resumen de manera general estas etapas.



Figura 2.1 Operaciones y procesos de electrodeposición. [20]

PULIDO.

El pulido se realiza para mejorar el acabado superficial de las piezas, eliminando los excesos metálicos y posibles rugosidades en la superficie, este se lleva a cabo usando materiales abrasivos.

DESENGRASE.

El desengrase puede efectuarse básicamente de dos formas: con solventes orgánicos o soluciones acuosas alcalinas o ácidas con poder emulsificador. El desengrase, que es el primer baño de limpieza realizado con desengrasante, permite eliminar todo tipo de aceites quemados, grasas, cascarillas y óxidos que traiga la pieza como consecuencia de los procesos de fabricación de la misma, también suelen aparecer sustancias similares como refrigerantes y lubricantes.

PRIMER ENJUAGUE.

En esta etapa del proceso se remueve de las piezas cualquier impureza presente después del desengrase, mediante inmersión en agua, provocando la neutralización de éstas y permitiendo que entren al siguiente baño sin agentes que lo afecten.

DECAPADO.

El contacto entre la atmósfera y las piezas metálicas provoca la formación de capas de óxido, que tienen que ser eliminadas antes del recubrimiento electrolítico. El decapado puede ser ácido o alcalino, el decapado con ácido se utiliza para eliminar impurezas y óxidos a través de un ataque químico, el cual frecuentemente se aplica después de un lavado alcalino. Este se realiza con diferentes ácidos, solos o mezclados; entre ellos se encuentran el ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico, ácido fosfórico con concentraciones entre 2 y 85% dependiendo del metal y el grado de limpieza requerida, generalmente se utiliza una mezcla, produciendo ácido cloro nitroso, el cual se encarga de atacar las capas de óxido y

luego de atacar el metal, los tiempos de inmersión varían según el estado inicial de la pieza y la acidez del baño. Como resultado se obtendrá el material libre de impurezas en su superficie. Las piezas que no iniciaron el proceso en el desengrase entran directamente al decapado. Adicionalmente al ácido cloro nítrico utiliza un inhibidor con el fin de reducir el ataque del ácido en las piezas y para la protección del operador encargado de este baño en el cual se producen vapores nocivos. El decapado alcalino también se emplea para remover herrumbre y óxido. La solución se constituye de sosa cáustica con aditivos tales como detergentes y agentes quelantes.

SEGUNDO ENJUAGUE.

Este proceso consiste en la inmersión de las piezas en agua con el fin de retirar las partículas de ácido presentes en la superficie de la pieza, preparándola para la siguiente etapa. El efecto del agua sobre la superficie de las piezas evita la oxidación de estas por tanto las piezas deben permanecer en este baño hasta el momento que vayan a ser depositadas electrolíticamente, de lo contrario, las piezas se oxidarán. El agua debe estar fresca sin presencia de partículas de óxido, por lo cual el cambio de este baño debe realizarse periódicamente.

ELECTRODEPOSICIÓN.

En esta etapa se sumerge la pieza en un baño electrolítico el cual contiene las sales del metal de recubrimiento (aluminio, cromo, níquel, cinc y plata) junto con el solvente adecuado. Las sales presentes en este baño se precipitan, por tanto, es necesario mezclarlas para obtener siempre un baño uniforme. Los baños de recubrimiento electrolítico se dividen en dos; alcalino y ácido. Los baños ácidos contienen sulfatos, cloruros, fluoroboratos y sulfamatos de los metales a depositar. Los baños alcalinos se componen de la base de complejos de hidróxidos o cianuros.

TERCER ENJUAGUE.

Después del tratamiento con las sales metálicas en el baño de recubrimiento, las piezas se enjuagan en un tanque con agua para limpiarlas de los residuos procedentes del baño anterior. El enjuague almacenado en este tanque se puede utilizar para reponer las pérdidas por nivel de los baños de recubrimiento.

PASIVADO.

Una vez que la superficie metálica se encuentre libre de sales, se sellan los poros, se elimina la posible reactividad del acabado y se dan los últimos retoques estéticos, para ello generalmente se utilizan sales de cromo y cianuros.

SECADO.

Después de obtener el acabado final, las piezas se secan para eliminar el agua residual proveniente del último enjuague y así, evitar que el producto salga con manchas, y proceder a su embalaje y venta.

PROCESO	OBJETIVO	EJECUCIÓN	INSUMOS
PULIDO MECÁNICO	Eliminación de defectos superficiales y proporcionar brillo	Maquinas pulidoras	Abrasivos
DESENGRASE	Eliminación de grasas y aceites adheridos a las piezas de trabajo	Inmersión de piezas en solventes orgánicos o soluciones alcalinas	Disolventes Hidróxido de sodio, carbonato de sodio y cianuro de sodio
DECAPADO	Remoción de óxidos superficiales	Inmersión de piezas en solución acuosa de ácidos	Ácido sulfúrico, clorhídrico, fosfórico y nítrico
ELECTRODEPOSICIÓN DE METALES	Deposición del metal en la superficie de las piezas	Inmersión de las piezas en soluciones de electrolitos y aplicación de tensión eléctrica	Sales a depositar en forma de cloruros, nitratos, sulfatos y cianuros, etc.
ENJUAGUE	Remoción de productos químicos de la superficie de las piezas	Inmersión de las piezas en agua o soluciones acuosas	Restos de los productos removidos y agua
PASIVADO	Protección del acabado superficial	Inmersión de las piezas en soluciones pasivantes	Ácido crómico, nítrico, cianuros, etc.
SECADO	Eliminación de humedad del enjuague	Hornos, centrifugas, aserrín	Aire frío o caliente, aserrín

2.1 DESCRIPCIÓN DE LOS PROCESOS DE ANODIZADO, NIQUELADO, CROMADO,

CINCADO Y PLATEADO.

2.1.1 PROCESO DE ANODIZADO.

Es un proceso que se aplica al aluminio y sus aleaciones para producir una película de óxido adherido que imparte resistencia a la corrosión o endurecimiento a la superficie del metal. El principio del anodizado consiste en una oxidación forzada en la cual se requiere un medio acuoso conductor con un cátodo (Ni o Pb) y un ánodo de Aluminio; de ahí el nombre de anodizado. Este proceso se lleva a cabo con un electrolito a base de ácido sulfúrico, produciendo la oxidación del material desde la superficie hacia el interior, el material que produce la oxidación, es óxido de aluminio, muy característico por su excelente resistencia a los agentes químicos, dureza, baja conductividad eléctrica y estructura molecular porosa.

Este proceso también se puede efectuar con otros electrolitos a base de ácido crómico y ácido oxálico. Las capas formadas con electrolitos de ácido crómico son más delgadas y menos resistentes a la corrosión, pero más resistentes a la deformación y se usan con fines decorativos (en piezas ornamentales), consiste en la inmersión del metal base (el aluminio), en una solución de ácido crómico aplicando electricidad (1.75 A) a fin de producir una película de depósito con cromo sobre el metal base. El anodizado crómico comúnmente se emplea en las aeronaves y estructuras arquitectónicas que están sujetas a alta tensión y corrosión. Por último los electrolitos con ácido oxálico se usan para obtener superficies duras.

El anodizado requiere de poco mantenimiento, brinda resistencia a la abrasión y a la corrosión y posee mayor dureza superficial y no se ve afectado por la luz solar; por ello es utilizado en la industria de la construcción (perfilería) dentro de herrajes, puertas, pasamanos, marcos, ventanas, láminas. También se emplea en la industria textil en hebillas y decoraciones para cinturones y bolsos. Por exigencias mecánicas el anodizado lo podemos ver en pistones hidráulicos y neumáticos, válvulas, discos de freno, instrumentos para navegación, etc. En la figura 2.2 se ilustra el proceso de anodizado.



Figura 2.2 Proceso de anodizado. [23]

2.1.2 PROCESO DE NIQUELADO.

El niquelado es un recubrimiento metálico de níquel, realizado mediante un baño electrolítico, que se da a los metales, para aumentar su resistencia a la oxidación sobre la superficie de las piezas antes de ser cromadas o de someterlas a algún otro acabado. Este proceso se lleva a cabo mediante una corriente continua aplicada a los electrodos, lo cual disocia en iones las sales contenidas en la solución, produciéndose un depósito de níquel metálico sobre el cátodo, y una disolución de níquel sobre el ánodo. El niquelado se utiliza en la industria del plástico; en máquinas de extrusión, inyección de plástico y en las máquinas de molde, facilitando el desmolde y disminuyendo el riesgo de deformación por adherencia del molde en la expulsión de la pieza.

Existen dos tipos de baños para este depósito de gran importancia comercial; uno de los baños es realizado con sulfamato ($Ni(SO_3NH_2)_2$) y el segundo, siendo el más común es el baño de níquel tipo "Watts". Este baño sirve para dar capas gruesas de níquel sobre hierro, cobre, latón y otros metales (a excepción del aluminio) es un baño muy concentrado que permite trabajar con corrientes de 8 - 20 amperios por decímetro cuadrado. Los componentes básicos de los baños tipo "Watts" son el sulfato de níquel y el cloruro de níquel; también pueden utilizarse el ácido bórico y el citrato sódico.

El sulfato de níquel es la fuente de iones más importante en una formulación de este tipo, y su concentración limita la densidad de corriente del baño. En general, aumentando la cantidad de sulfato, se incrementará la densidad de corriente, y debido a ello, se obtendrán mayores velocidades de depósito. El cloruro de níquel, incrementa la corrosión anódica (disolución del ánodo para formar iones níquel) y la conductividad del electrolito. Al incrementar la conductividad de la solución, se puede reducir el voltaje para lograr la misma densidad de corriente.

El baño con sulfamatos está compuesto de sulfamato de níquel, ácido bórico, bromuro de níquel, ánodos de níquel y aditivos que influyen sobre las propiedades del baño. El sulfamato de níquel es la fuente principal de iones en este tipo de baños, el ácido bórico actúa como sustancia buffer reduciendo la formación de defectos a altas densidades de corriente, generados por la acidificación de la solución debida al exceso de iones H^+ . El bromuro de níquel se usa para reducir las tensiones internas y disolver los ánodos de níquel.

En algunos casos no se utilizan placas de níquel como ánodos, ya que debido al pasivado se disuelve en electrolitos con un alto contenido de cloruro. En cambio un pequeño contenido de sulfuro u óxido de níquel en el material del ánodo tiene un efecto despolarizador. Existen ciertas sales que se pueden utilizar en el depósito electrolítico como sulfato amónico niqueloso el cual es fácilmente soluble en agua, el sulfato amónico niqueloso o el tetrafluoroborato niqueloso. En la figura 2.3 se muestran las etapas del proceso de niquelado.



Figura 2.3 Proceso de Niquelado. [20]

2.1.3 PROCESO DE CROMADO.

Es un proceso basado en la electrólisis por medio del cual se deposita una fina capa de cromo sobre objetos metálicos e incluso sobre material plástico. El recubrimiento electrolítico con cromo es extensivamente usado en la industria para proteger metales de la corrosión y mejorar su aspecto. El cromo tiene poco poder de protección, menos aun si las capas que se depositan son tan delgadas como una micra. Por ello las superficies a cubrir deben estar bien pulidas, brillantes y desengrasadas. El cromado se aplica sobre superficies de cobre, níquel, acero, pero no sobre el cinc. Es necesario mencionar que en la gran mayoría de las etapas de electrodeposición (y específicamente en el pasivado) se emplean compuestos a base de cromo hexavalente lo que le otorga especial relevancia a estos procesos.

Hay dos tipos de cromado: el duro, en el que se deposita una capa relativamente gruesa de cromo directamente sobre la base de metal (por lo general, acero), y el decorativo (ornamental), en el cual el material base se reviste con una capa de níquel antes de que se le añada una capa delgada de cromo.

El cromado se lleva a cabo dentro de un baño electrolítico de cromo; se disuelve ácido crómico en agua en una proporción de 250 gramos por litro y se añade 2 gramos por litro de ácido sulfúrico. Se emplea como ánodo un electrodo de plomo o grafito. El plomo sirve como ánodo porque se forma una placa de óxido de plomo que funciona como conductor pero que impide que se siga corroyendo por oxidación anódica. Al contrario de lo que sucede en otros baños como los del níquel en donde el cromo se deposita en el cátodo procedente del ácido crómico disuelto y no del ánodo, por lo que poco a poco se va disminuyendo el cromo en la solución y hay que reponerlo añadiendo más ácido crómico. En el curso de la electrólisis, parte del contenido de cromo hexavalente de la solución es reducido en el cátodo a la forma trivalente; aunque en el ánodo tiene cierto grado de oxidación, éste no es de ningún modo completo, por lo que durante el funcionamiento normal se acumulan en la solución compuestos de cromo trivalente, esto es, sulfato de cromo, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, y bicromato crómico, $\text{Cr}_2(\text{Cr}_2\text{O}_3)$. Aunque parte de esta solución se pierde por "arrastre", no debe permitirse que su concentración llegue a ser excesiva, puesto que los compuestos de cromo trivalente tienen el efecto de estrechar los límites de las condiciones de trabajo de la solución de cromado

brillante y de disminuir su conductividad. Por otra parte, una moderada concentración de cromo trivalente parece incrementar algo el poder de penetración de la solución. Para aumentar la dureza en el recubrimiento metálico se pueden agregar entre 5 y 10 gramos por litro de ácido bórico. ^(No.3)

Debido a que los recubrimientos de cromo se depositan principalmente a partir de una solución altamente tóxica que contiene ácido crómico, ácido sulfúrico y a veces un catalizador de fluoruro se producen emisiones de vapor de ácido crómico debido a la ineficiencia del proceso de cromado. Tan solo entre el diez y el veinte por ciento de la corriente eléctrica aplicada a la solución realmente se usa en la deposición de cromo sobre el producto. La gran mayoría de la corriente eléctrica se consume en la evolución de gas hidrógeno, en la liberación de burbujas de gas, las cuales se revientan en la superficie de la solución de electrodeposición, formando un vapor fino de ácido crómico.

El cromo es un metal muy difícil de trabajar en frío porque es muy duro y quebradizo, en caliente es igual de difícil porque se oxida con una capa de óxido de cromo dura e infusible. Por estas razones el cromo no se suele emplear como metal puro salvo en ocasiones muy raras aunque entra a formar parte de muchas aleaciones. Especialmente es aleado con el hierro porque mejora su dureza y resistencia a la corrosión. El acero inoxidable contiene entre un 8 y un 12 % de cromo, y es el principal responsable de que sea inoxidable. Muchas herramientas están fabricadas con aleaciones de hierro cromo y vanadio. El cromo-níquel es una variante de este tipo de electrodeposito que posee una alta resistencia a la corrosión y a la abrasión, es fácil de soldar (en caso de requerirse) y tiene propiedades magnéticas; y se emplea para fabricar resistencias eléctricas. Para llevar a cabo el depósito cromo-níquel es necesario realizar como primer paso el niquelado y después el cromado. En la figura 2.4 se muestra el proceso de cromado.



Figura 2.4 Proceso de Cromado. [20]

2.1.4 PROCESO DE CINCADO.

El cincado es un recubrimiento metálico de cinc elaborado para proteger a los metales base de corrosión y oxidación, otra de sus cualidades es mejorar la apariencia de la pieza. El cincado se efectúa por medio de un proceso electrolítico puliendo las partes metálicas y sumergiéndolas en un baño de cinc líquido, consiguiendo un cincado (también denominado galvanizado), por absorción de polvo de cinc en un horno adecuado o por pulverización a presión. El cincado se utiliza con fines decorativos en hebillas, botones, llaveros, etc. También es utilizado en la fabricación de láminas y equipos industriales.

Existen dos tipos de cincado; el ácido a base de potasio o amonio y el alcalino, siendo el primero el más usual ya que en este proceso no se emplean compuestos cianurados, debido a esto se simplifica el tratamiento en los baños electrolíticos y aumenta la eficacia con una baja densidad de corriente. El proceso con cinc ácido produce depósitos brillantes; sobre superficies de carbono, hierro fundido y hierro maleable. Ambos procesos son similares y difieren solo en la ausencia de compuestos cianurados en la variante ácida, cuya desventaja operativa es que requiere de un control mucho más riguroso en cuanto a composición y pureza que representa un obstáculo importante para una mayor difusión de este proceso.

En el cincado se utilizan placas de cinc como ánodo y los baños electrolíticos están constituidos por sulfato de cinc, cloruro de cinc y sulfato disódico o ácido sulfúrico o con sulfato de cinc y sulfato amónico.

Los baños de cinc alcalinos contienen, además de complejos cianurados de cinc, una solución sódica y cianuro sódico. También suelen emplearse aditivos a base de aldehídos aromáticos (vainillina, aldehídos) o resinas de formaldehído de tiurea.

En algunos casos a fin de proveer una capa extra de protección al cincado y sellar la superficie del recubrimiento o simplemente dar color a la superficie se aplica una pequeña capa de cromado, denominado cromatizado. Esta normalmente se realiza sumergiendo la pieza en una solución de ácido crómico, ácido nítrico o sulfúrico como agentes acidificantes. La solución puede también contener otras sustancias como sulfatos, cloruros o fluoruros. En la figura 2.5 se muestran las etapas del proceso de cincado.



Figura 2.5 Proceso de Cincado. [20]

2.1.5 PROCESO DE PLATEADO.

El proceso de plateado emplea un electrolito de tipo alcalino que permite obtener recubrimientos de plata con un brillo espectacular, sin importar el espesor. Los depósitos de plata obtenidos con este proceso son de gran pureza, y presentan una elevada dureza combinada con una excelente ductibilidad. La elevada pureza de la plata depositada hace apto este proceso para piezas enfocadas a todo tipo de aplicaciones; desde contactos eléctricos que requieren elevada conductividad y resistencia a la temperatura, hasta objetos preciosos y decorativos como la joyería.

Para electroplatear se emplea un baño compuesto de cianuro de plata y potasio, preparado precipitando una solución de nitrato de plata con cianuro potásico, y volviendo a disolver el precipitado lavado en un exceso de cianuro potásico disuelto, y se usa en un recipiente de porcelana o esmaltado. Generalmente se utiliza un baño de blanqueo, para después proceder con el electroplateado, empleando cianuro de potasio y cianuro de plata. Los baños van provistos de placas de plata como ánodos.

Los objetos de cobre, latón o plata alemán que se van a platear electrolíticamente se limpian con potasa cáustica concentrada eliminando aceite o grasa. Posteriormente se enjuagan con agua y se sumergen en ácido nítrico diluido con el fin de eliminar óxidos y otras impurezas. Después son sumergidas en ácido nítrico concentrado o en una mezcla de partes iguales de ácido nítrico y ácido sulfúrico, y se limpian con agua con el fin de eliminar impurezas. Por último se pasan los objetos por una solución de nitrato mercurioso, de este modo queda el metal con una película de mercurio que asegura una adherencia perfecta a la plata. En la figura 2.6 se muestran las etapas del proceso de plateado.



Figura 2.6 Proceso de Plateado. [24]

2.2 DESCRIPCIÓN, IDENTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS PUNTOS DE EMISIÓN Y FLUJOS DE RESIDUOS GENERADOS EN LA LIMPIEZA Y

PREPARACIÓN DE LAS SUPERFICIES.

Generalmente para poder preparar una superficie metálica y proseguir con su tratamiento final se requiere una serie de operaciones de limpieza. El objetivo de la remoción y la limpieza del metal es limpiar tanto las superficies metálicas como las no metálicas preparándolas para los procesos subsiguientes. Esto implica eliminar contaminantes como la herrumbre, la pintura, los electrodepósitos viejos, etc. Todo esto se puede eliminar usando detergentes, solventes, o agentes químicos.

Los métodos de limpieza dependen de tres factores: la naturaleza de la contaminación que hay en la superficie, el tipo de sustrato de metal, y el grado de limpieza que se requiere. Los limpiadores normalmente se mantienen en grandes tanques abiertos al aire libre. Las partes que se han de limpiar se montan en estantes o vienen contenidas en barriles horizontalmente perforados.

En las etapas de limpieza se utilizan diferentes métodos para eliminar las impurezas:

- a) Disolventes (halogenados y no halogenados).
- b) Limpiadores Alcalinos y Ácidos (limpiadores acuosos).
- c) Materiales Abrasivos y Térmicos.

Otros materiales de limpieza que se utilizan con frecuencia incluyen mezclas de disolventes y alcalinos, y mezclas de agua y disolventes inmiscibles en agua.

2.2.1 LIMPIEZA CON DISOLVENTES.

Este tipo de limpieza se emplea para eliminar el aceite y la grasa de las superficies metálicas. Los solventes que se utilizan comúnmente son el 1,1,1-tricloroetano (TCA), el tricloroetileno (TCE), el percloroetileno (PERC), y el cloruro de metileno (METH). Los últimos tres solventes mencionados ya no se usan con tanta frecuencia debido a lo acordado en el “Protocolo de Montreal” relativo a las sustancias que agotan la capa de ozono (los cloro-fluorocarbonos), además de esto provocan la disminución de oxígeno contenido en la sangre. En particular, el tricloroetileno, un cancerígeno, con frecuencia se sustituye con sustancias como el metanol y la acetona. A pesar de esto hay lugares en donde todavía se usan estas sustancias de manera clandestina. En la limpieza con disolventes existen tres principales tipos de limpieza: (1) limpieza en frío, (2) desengrasado en fase vapor y (3) limpieza bifásica.

(1) LIMPIEZA EN FRÍO.

Este es el método más sencillo y menos costoso de limpieza con disolventes (figura 2.7). Los disolventes que se emplean por lo general se mantienen a temperatura ambiente, aunque algunos pueden haberse calentado ligeramente. Los disolventes de la limpieza en frío representan casi todos los desengrasantes alifáticos, aromáticos y oxigenados, y también una tercera parte de estos son halogenados. Dentro de la limpieza en frío existen cuatro tipos de limpiadores: limpieza por frotación, limpieza por remojo, limpieza ultrasónica y limpieza por chorro de vapor.

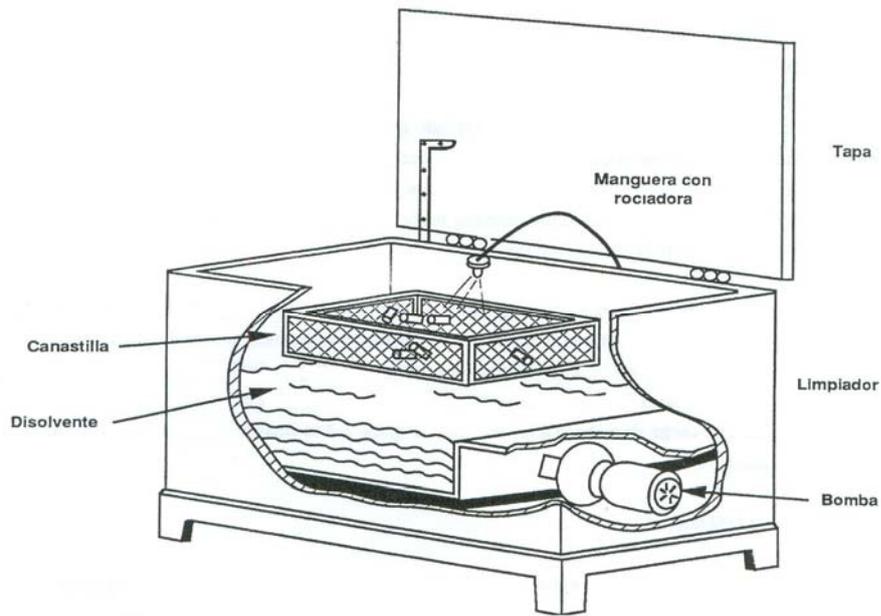


Figura 2.7 Limpiador en frío utilizado para la remoción de grasas y aceites. [27]

Los efluentes de emisiones de disolventes provenientes de los limpiadores en frío incluyen: evaporación en el baño, arrastre de disolvente, agitación, evaporación de disolvente agotado y evaporación de rociados (figura 2.8). Se calcula que las emisiones promedio de disolventes son de aproximadamente 0.3 toneladas métricas por año, siendo los límites de 0.17 a 0.5 toneladas métricas por año.

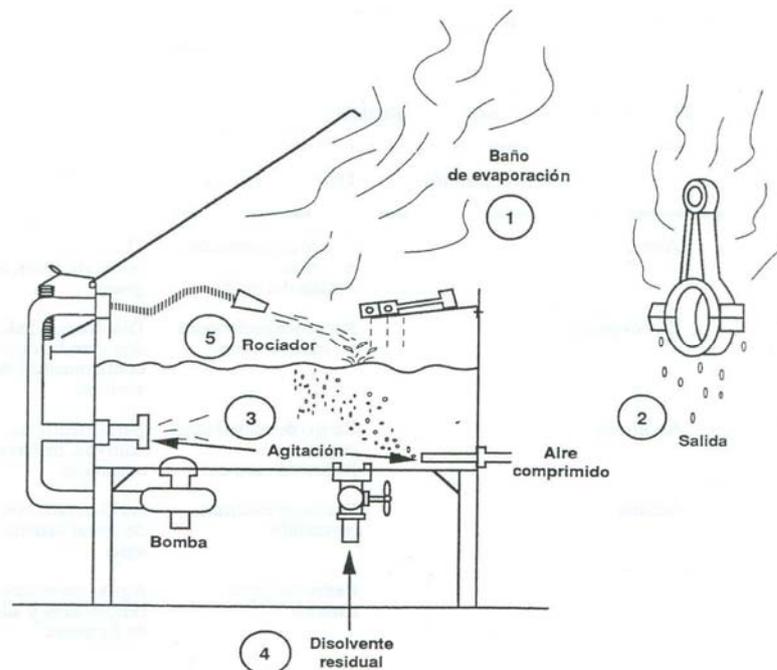


Figura 2.8 Puntos de emisión ubicados en el limpiador en frío. [27]

(2) DESENGRASADO EN FASE VAPOR.

El método más antiguo para eliminar el aceite y la grasa es el desengrasado en fase vapor (figura 2.9). En esta etapa del proceso se lleva a cabo la limpieza de las piezas por medio de la condensación de los vapores calientes del disolvente sobre las partes del metal más frías. El disolvente que se condensa disuelve los aceites que contaminan las superficies y ofrece una acción de lavado que limpia las piezas; una vez que cesa la condensación éstas se extraen lentamente del desengrasador. El disolvente líquido que queda se evapora rápidamente a medida que estas salen de la zona de vapor.

Los disolventes seleccionados para el desengrasado en fase vapor hierven a temperaturas mucho más bajas que las temperaturas de ebullición de los contaminantes; por consiguiente la mezcla de disolventes e impurezas en el desengrasador produce un vapor de disolvente que es esencialmente puro.

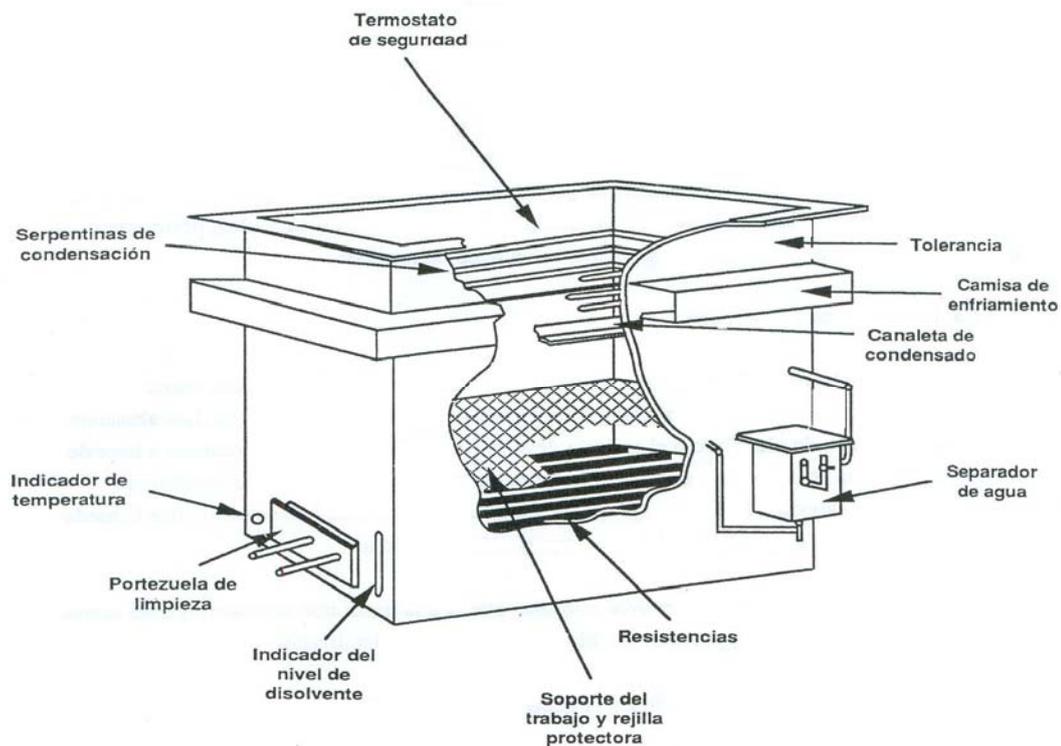


Figura 2.9 Desengrasador utilizado en la remoción de impurezas. [27]

La mayoría de las emisiones que surgen de las operaciones de desengrasado en fase vapor son los vapores que se difunden del desengrasador (véase figura 2.10). Al contrario con los limpiadores en frío, los desengrasadores en fase vapor no pierden mucho disolvente mediante la evaporación de disolvente agotado ni por arrastre de líquido.

El desengrasador en fase vapor sin tapa emite aproximadamente 2.5 kg por hora por metro cuadrado de abertura, en promedio. Suponiendo que se tiene una superficie abierta de 1.67

metros cuadrados, el ritmo de emisión típico proveniente de un desengrasador en fase vapor sería de 4.2 kg por hora, o sea 9,500 kg por año.¹

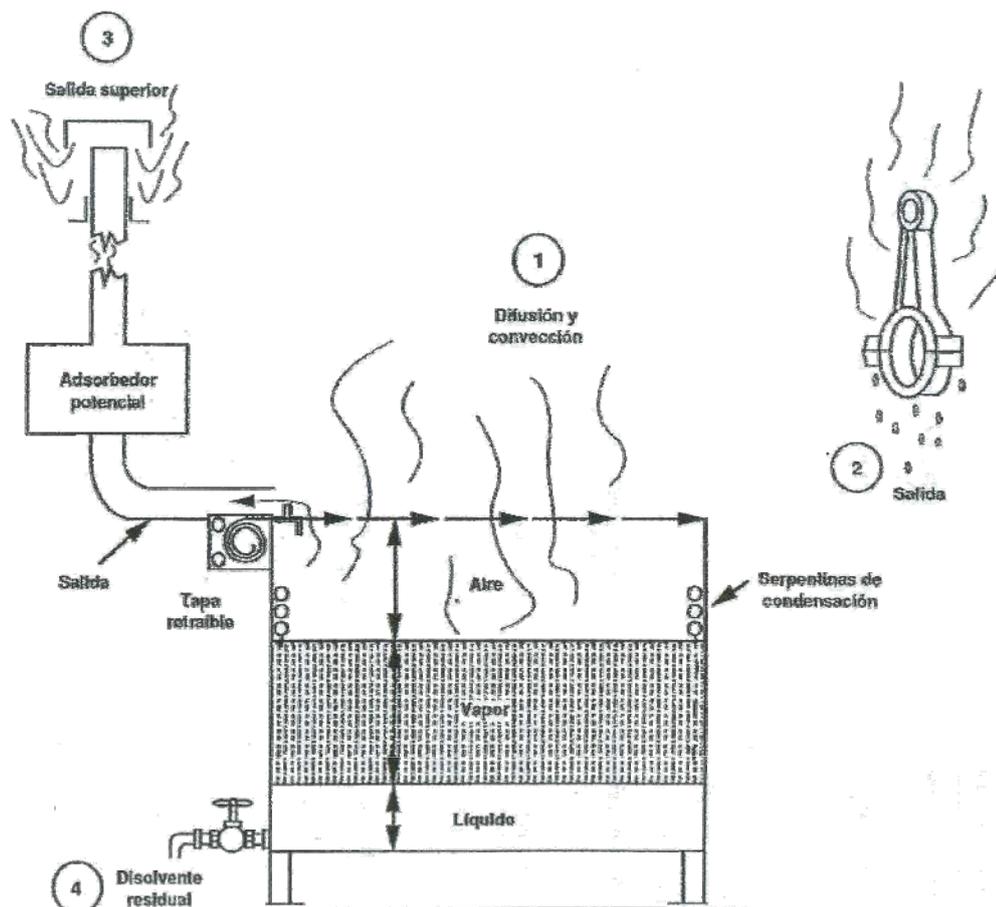


Figura 2.10 Puntos de emisión ubicados en un desengrasador en fase vapor. [27]

(3) LIMPIEZA BIFÁSICA.

Los sistemas bifásicos utilizan agua como disolvente para efectos de limpieza. Las partes que se han de limpiar pasan a través de un baño de agua antes de pasar por el rociado de disolvente.

2.2.2 LIMPIEZA ACUOSA ÁCIDA Y ALCALINA.

¹ SECRETARIA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES (SEMARNAT), “Manual de Minimización para los Procesos de Electroplastia”, México D.F. 2002 [27]

La limpieza tanto ácida como alcalina se logra utilizando tanques de remojo similares a los que se usan en la limpieza con disolventes. La limpieza acuosa se usa para desplazar impurezas que hay en las superficies metálicas en lugar de disolverlas, como lo hacen los limpiadores de disolventes. Las soluciones alcalinas contienen sales sódicas de fosfatos, carbonatos, silicatos e hidróxidos y surfactantes (detergentes y jabones), y se utilizan para retirar tanto suciedades como pinturas y recubrimientos viejos. Las soluciones de limpieza ácidas pueden contener ácidos minerales (nitrúico, sulfúrico y clorhídrico), ácidos orgánicos (sulfúrico, acético, oxálico), detergentes, agentes quelantes y posiblemente pequeñas cantidades de solventes.

Los limpiadores ácidos se utilizan para retirar escamas de corrosión y manchas en partes metálicas. Los agentes quelantes reducen la actividad química de los iones metálicos al mismo tiempo que aumentan su solubilidad, permitiendo así que más iones sean retenidos en suspensión en un baño de proceso.

Este proceso remueve hasta un 1.5 % del metal y lo disuelve en un licor de decapado. A medida que aumenta el contenido de hierro en el baño, la eficiencia de decapado del baño disminuye hasta el punto en que se debe añadir un nuevo ácido o se debe quitar el hierro disuelto. Cuando se enjuaga el acero, el ácido residual y el metal disuelto se “arrastran” al agua de enjuague, creando otra fuente de residuos: el licor de decapado que se utilizó, el agua de enjuague y el sedimento de metal de la recuperación del ácido.

Las soluciones de limpieza pueden ser ácidas o básicas y pueden contener o no materias orgánicas. Normalmente no hay presencia de niveles significativos de metales pesados, aunque algunos flujos de limpieza acuosa podrían contener cianuro. Los contaminantes previstos en el flujo de residuos de los procesos de limpieza ácida y alcalina podrían ser:

Otro flujo de limpieza proveniente de los procesos de limpieza consta de los residuos que se originan en el lavado de los materiales de recubrimiento viejos.²

Utilizando la limpieza de remojo, el rociado, la limpieza ultrasónica, la electro limpieza y la limpieza a vapor, se aplican limpiadores alcalinos y ácidos. Las ventajas principales de la limpieza en base acuosa son la facilidad de tratar las soluciones usadas ajustando el pH y la buena biodegradabilidad de los detergentes orgánicos utilizados en los baños alcalinos. La desventaja principal es que las piezas están mojadas luego de la limpieza y las piezas de hierro se oxidan con facilidad bajo estas condiciones, a menos que se sequen rápidamente. Otra desventaja asociada con la limpieza de base acuosa es un aumento en la demanda química de oxígeno (DQO) de las aguas residuales.

✓ Cobre	3 mg/l
✓ Níquel	3 mg/l
✓ Cinc	3 mg/l
✓ Plomo	3 mg/l
✓ Hierro	36mg/l

2.2.3 LIMPIEZA CON ABRASIVOS Y TÉRMICOS.

Los limpiadores abrasivos han sido diseñados para crear superficies lisas y para retirar

corrosión, óxidos y rebabas, así como también pinturas y recubrimientos viejos. Los abrasivos típicos son el óxido de aluminio y el carburo de silicio mezclados con un ligamento a base de aceite o agua. Esta mezcla semilíquida se descarga luego de un período de uso determinado pero requieren controles para los sólidos disueltos totales (SDT) en el agua residual.

Los hornos de limpieza y desprendimiento de calor ofrecen otro método para eliminar la pintura e impurezas orgánicas que surgen cuando se queman las piezas. Las desventajas de la limpieza por calor son el requisito de alto gasto de energía, y la producción de emisiones de combustión, que requieren de aparatos de control. (Tabla 2).

Tabla 2.2 Procesos primarios de limpieza. [28]

PROCESO	MATERIALES	COMO SE USAN	DESVENTAJAS	FLUJO DE RESIDUOS
LIMPIEZA CON SOLVENTES	1,1,1,Tricloroetano Metanol Acetona	Desengrasado en fase vapor, inmersión, frotamiento	Altos costos de materiales: exposición de trabajadores e inflamabilidad	Disolventes halogenados y no halogenados, contaminantes de base aceitosa
LIMPIEZA ÁCIDA Y ALCALINA	Detergentes: compuestos caústicos y ácidos (NaOH, H ₂ SO ₄)	Tanques calientes, rociado, limpieza al vapor y limpieza ultrasónica	Contenido alto de DQO y STD en las aguas residuales; crea sedimentos de metal	Ácidos, aditivos, sales de metal disueltas, agua, sales alcalinas, aditivos, materias orgánicas
LIMPIEZA CON ABRASIVOS	Cascajo, arena, cerámica, medio plástico	Pulverizar, girar en barriles, cabinas de sopleteado	Altos costos de capital, se requiere equipo anticontaminante	Óxido de aluminio, metal de sílice, agua, grasa
LIMPIEZA TÉRMICA	Calor	Hornos para Quemar	Altos costos de energía, se requiere equipo anticontaminante	Residuos de combustión

2.3 DESCRIPCIÓN, IDENTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS PUNTOS DE EMISIÓN Y FLUJOS DE RESIDUOS GENERADOS EN LOS PROCESOS DE ELECTRODEPOSICIÓN.

Como se puede observar en la figura 2.1 el proceso de electrodeposición implica etapas de limpieza, remoción del recubrimiento o la pintura, la electrodeposición en sí, y el enjuague entre cada uno de los pasos indicados. En cada una de estas etapas se producen emisiones y residuos que contaminan al ambiente, a continuación se hará una breve descripción de estos contaminantes.

2.3.1 FLUJO DE RESIDUOS PROVENIENTES DE LA ELECTRODEPOSICIÓN.

En la tabla 2.3 se enumeran algunos de los flujos de residuos comunes provenientes del proceso de electrodeposición. La composición exacta de los residuos dependerá de los procesos específicos (anodizado, cincado, niquelado, cromado y plateado) que se utilicen para el recubrimiento metálico y los contaminantes. En ciertos casos los flujos de residuos, tales como residuos cianurados concentrados y lodos recolectados por filtros, pueden venir combinados (tabla 2.3).

El reemplazo periódico de las soluciones de proceso contaminadas genera soluciones de limpieza agotadas tanto alcalinas como ácidas. La resistencia a la corrosión y al desgaste de los tanques y la contaminación por escurridora de los baños de limpieza generan aguas de enjuague. Los residuos extraídos de tanques de electrodeposición por medio del filtrado continuo de los baños resultan en lodos recolectados por los filtros.

Tabla 2.3 Flujos de residuos provenientes del recubrimiento metálico de superficies. [27]

DESCRIPCION DEL RESIDUO	ORIGEN DEL PROCESO	COMPOSICIÓN
Soluciones de proceso agotadas.	Electrodeposición.	Específica según la solución de proceso.
Enjuagues de proceso agotados.	Enjuagues con agua y ácidos.	Agua, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico.
Baños de sales agotadas.	Electrodeposición.	Cianuro de sodio o potasio, hidróxidos y sales metálicas.
Lodos del tratamiento de aguas residuales.	Tratamiento de aguas residuales.	Hidróxidos de metal, sulfuros, carbonatos.

2.4 OPERACIONES DE ENJUAGUE.

2.4.1 ENJUAGUE DE PRE-TRATAMIENTO.

Este enjuague consiste en la limpieza del metal. Frecuentemente las piezas de trabajo se almacenan durante un lapso de tiempo, por lo que se debe cubrir el material con aceites o pinturas para evitar que el metal se oxide. Antes de continuar con la próxima etapa del proceso es necesario eliminar estas capas protectoras llevando a cabo el desengrase o cualquier otro tipo de limpieza ya antes mencionado.

2.4.2 ENJUAGUE CON AGUA.

La mayoría de las etapas de electrodeposición requieren un enjuague con agua antes y después de realizadas. El lavado con agua normalmente se hace en un tanque de remojo o con una unidad de rociado. Algunos tanques de remojo están dotados de dispositivos de agitación mecánicos o neumáticos que incrementan la efectividad de las operaciones de enjuague. La agitación se logra ya sea inyectando aire comprimido en el asiento del tanque o mediante el uso de hélices mecánicas.

El desgaste (trazas de metal) de los tanques de enjuague se puede dirigir a un sumidero específico o a uno general de residuos. El flujo del agua de relleno a los baños de electrodeposición o lavado se pueden controlar en cuanto a nivel, lo cual permite que el agua sea reabastecida continuamente.

2.4.3 BAÑOS Y ENJUAGUES DE METAL.

La mayoría de las soluciones de electrodeposición agotadas contienen altas concentraciones de metales. Por consiguiente, es más difícil disponer o tratar las soluciones de recubrimiento que las soluciones de limpieza. A medida que se van acumulando impurezas, se purga el baño. Las aguas residuales que resultan de los procesos de electrodeposición también contienen una diversidad de cianuro y metales pesados.

Por ejemplo en una operación de cromado, el flujo de agua de enjuague podría contener los siguientes contaminantes:

✓ Cromo (6^+)	12 mg/l	✓ Cromo (total)	18 mg/l
✓ Cobre	3 mg/l	✓ Níquel	3 mg/l
✓ Hierro	36 mg/l		

El nivel de cromo podría ser significativamente más alto si se utilizan múltiples flujos de enjuague. El ión de cromo 6^+ es particularmente peligroso y debe ser reducido al ión 3^+ .²

2.4.4 AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES DE DERRAMES.

Por lo general en todo proceso de electrodeposición hay cierto nivel de residuos producidos por derrames y escapes. Se utiliza agua para deshacerse de los derrames al paso que resulten escapes en los tanques, del desgaste accidental de los tanques de recubrimiento, lavado y del goteo de solución proveniente de las partes durante su transferencia de tanque a tanque. Las aguas residuales que resultan contienen todos los contaminantes que están presentes en las soluciones de electrodeposición o limpieza originales; por lo que se generan aguas con abrasivos, polvo metálico, aceites, productos desengrasantes, ácidos y aditivos de decapado, de recubrimientos, pasivados crómicos, aditivos de pasivado, disolventes orgánicos, metales pesados (cobre, níquel, cinc, cromo), cianuros, compuestos orgánicos diversos, etc.

2.4.5 AGUAS DE ENJUAGUE.

El agua de enjuague está obligada a contaminarse, por lo que constituye la mayor parte de los residuos del proceso de electrodeposición, debido a que durante las etapas de este proceso se llevan a cabo un sin fin de enjuagues. El agua de enjuague se utiliza para quitar las escurriduras o el excedente de solución que permanece sobre la pieza de trabajo una vez que ésta haya sido extraída del baño de electrodeposición.

Normalmente hay un mayor volumen de escurriduras al electrodepositar piezas en barriles perforados que en estantes. Las escurriduras que se arrastran al siguiente baño de proceso se tratan como contaminantes.

2.5 CARACTERIZACIÓN E IDENTIFICACIÓN DE LOS AFLUENTES EN LOS PROCESOS DE ANONIZADO, NÍQUELADO, CROMADO, CINCADO Y PLATEADO.

Los efluentes provienen de las diferentes operaciones de enjuague que se realizan antes y después de cada paso previo y posterior a la electrodeposición. En los procesos de electrodeposición, se encuentran tomando en cuenta las concentraciones y los volúmenes involucrados, básicamente dos corrientes de desechos. Una correspondiente a líquidos con concentraciones relativamente elevadas de contaminantes (de 50 a 500 g/dm³), cuyos volúmenes corresponden a los baños de proceso, y la otra relativamente diluida (de 50 a 500 g/m³), correspondiente a los efluentes provenientes de los enjuagues de proceso. Ambos pueden compararse en cuanto a carga de contaminante, ya que las más diluidas son del orden de mil veces, superiores a las concentradas y en todos los casos superan los valores límites de emisión reglamentados si no son sometidos a los tratamientos apropiados.

La gran mayoría de los residuos que se producen en los baños de proceso y en los múltiples enjuagues por los que se hace pasar la pieza se descargan en un desagüe el cual tiene las siguientes características. En la tabla 2.4 se muestran las características del desagüe.

Tabla 2. 4 Contaminantes provenientes de los baños y enjuagues de proceso. [20]

CONTENIDO DEL	ETAPAS O PROCESO	CONTAMINATES
---------------	------------------	--------------

DESAGÜE	GENERADOR	
Sólidos suspendidos	Pulido mecánico	Metales y sus óxidos
	Secado con aserrín	Aserrín
	Mezclas de corrientes de proceso	Hidróxidos de metales pesados
Sustancias orgánicas	Desengrase	Grasas, aceites, solventes, etc.
	Electrodeposición	Citrato de sodio, dextrina, sacarina, etc.
Ácidos orgánicos	Decapado	Ácido nítrico, clorhídrico sulfúrico, etc.
	Electrodeposición	Ácido crómico, sales de metales pesados
Sustancias alcalinas	Desengrase	Carbonatos, fosfatos, cianuros, tensoactivos
	Electrodeposición	Cianuros de cinc, cobre, cadmio y sodio
Metales pesados	Electrodeposición	Ácido crómico, óxido de cinc, sales de metales pesados
	Pasivado	Ácido crómico, sulfuros

En la tabla 2.5 se muestran algunos de los efluentes generados en los electrodepósitos de niquelado, cincado, anodizado, plateado y cromado.

Tabla 2.5 Efluentes generados en los procesos de electrodeposición. [29]

RECUBRIMIENTO METÁLICO	EFLUENTES	TRATAMIENTOS
NIQUELADO	Iones de Ni ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , C ²⁻ , fosfatos, orto fosfatos y boratos.	Precipitación química, Neutralización, Absorción
CINCADO	Iones de Zn ²⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , C ²⁻ , fosfatos, orto fosfatos, CN ⁻ y acetatos	Precipitación química, Neutralización, Oxidación de cianuros
ANODIZADO	Iones de Al ⁺ , Na ⁺ , fosfatos, carbonatos y acetatos	Precipitación, Neutralización, Intercambio iónico
PLATEADO	Iones de Ag ⁺ , K ⁺ , cianuros	Precipitación, Neutralización, Oxidación de cianuros
CROMADO	Iones de Cr ⁶⁺ , Ba ⁺ , Na ⁺ , dicromato, carbonato, cianuros, y acetatos	Reducción de Cr ⁶⁺ , Precipitación de Cr ³⁺ , Neutralización, Oxidación de cianuros

CAPITULO III. EMISIONES DE DISOLVENTES AL AIRE. PREVENCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN, TRATAMIENTO DE RESIDUOS Y SISTEMAS DE CONTROL.

La gran mayoría de las emisiones atmosféricas producidas en los procesos de electrodeposición están contaminadas con los disolventes que se han utilizado a lo largo del proceso, por lo que es necesario identificar dichos puntos de emisión para su correcta disposición. A continuación se enlistan las emisiones atmosféricas generadas por los disolventes.

- Emisiones de los quemadores de propano.
- Emisiones de aire con partículas de polvo metálico en los extractores en el pre tratamiento.
- Emisiones de aire con volátiles o vapores de percloroetileno en la operación de desengrase.
- Emisiones gaseosas ácidas en los extractores de los procesos de decapado.
- Emisiones de partículas líquidas de ácidos, bases, aditivos, o gaseosas de formación de hidrógeno y oxígeno en los electrodos, e incluso arrastres producidos en los procesos de recubrimiento electrolítico.
- Emisiones de aerosoles en baños de cromo, cianurados y niquelados ante extractores de gran potencia.
- Emisiones de compuestos orgánicos persistentes o volátiles y, aerosoles en procesos de lacado, pintado y barnizado, sobre todo si poseen cabinas de pintura con sistemas extractores.
- Emisiones producidas en las cabinas de pintura – secado por extractores de volátiles o persistentes en el proceso de secado de las piezas.¹

3.1 DESTILACIÓN DE DISOLVENTES

La industria de electrodeposición utiliza diversos disolventes para la limpieza de superficies, con el fin de eliminar el aceite y la grasa de las superficies metálicas. Los solventes comúnmente utilizados son el 1,1,1-tricloroetano (TCA), el tricloroetileno (TCE), el percloroetileno (PERC), y el cloruro de metileno (METH), el metanol y la acetona. Los solventes contaminados se almacenan para su posterior tratamiento. Como ya se menciona estas sustancias están prohibidas debido al severo daño que provocan en la capa atmosférica, no obstante existen lugares en donde se siguen utilizando.

La opción preferida para el manejo de residuos de solvente es con frecuencia su regeneración y recuperación mediante procesos de destilación de solventes, donde el solvente se separa en forma de condensado de los componentes no volátiles que permanecen en el fondo del destilador. Antes de someter los solventes a un proceso de destilación es necesario realizar un tratamiento de separación física; ya sea utilizando métodos de filtración o decantación; con el fin de remover sólidos suspendidos y agua.

¹ SECRETARIA SECTORIAL DE AGUA Y MEDIO AMBIENTE, “Guía de Buenas Prácticas Ambientales. Tratamiento de Superficies Metálicas”, México D.F. 1999 [29]

Dentro del proceso de electrodeposición, es de suma importancia considerar la instalación de destiladores de disolventes, minimizando así el riesgo que causan las emisiones al aire atmosférico. Los destiladores consisten en una cámara de ebullición, un condensador y un dispositivo de ventilación. El disolvente agotado se introduce a la cámara de ebullición, ya sea bombeándolo o vertiéndolo, donde éste se hierve. Se forman vapores que pasan directamente a un condensador enfriado por agua. Los vapores se condensan a un estado líquido y fluyen a un recipiente o tambor. Se realiza una revisión a través del tubo de visualización para verificar que no queda destilado disponible y se deja enfriar la unidad. Una vez que se haya enfriado, el material que queda en la cámara de ebullición se extrae y se dispone de él de la misma manera que cualquier residuo peligroso.

Después de la destilación queda una mezcla compuesta por solvente y agua, la cual es separada por un método de purificación en donde el agua contenida en esta mezcla es removida por decantación.

3.2 REDUCCIÓN DE LAS EMISIONES PROVENIENTES DE OPERACIONES DE LIMPIEZA CON DISOLVENTES.

En el proceso utilizado para la recuperación de solventes se generan emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) ya sea por los respiraderos de los tanques de almacenamiento, respiraderos del condensador y emisiones fugitivas.

El almacenamiento de solventes resulta en la emisión de compuestos orgánicos volátiles debido a la evaporación del solvente. La condensación de vapores de solvente durante el proceso de destilación también causa emisiones de compuestos orgánicos volátiles, y si se usan eyectores de vapor de agua, se producen emisiones de vapor de agua y compuestos no condensables.

Las emisiones de compuestos orgánicos volátiles que se generan debido a filtraciones en equipos, exposición de solvente al aire libre (por ejemplo durante el almacenamiento y el retiro de lodos durante las operaciones de destilación y de tratamiento inicial) y derrames, son clasificadas como fugitivas.

Las operaciones de limpieza con disolventes son la fuente primaria de emisiones al aire de compuestos orgánicos volátiles (COV). Los cinco métodos principales que se utilizan para reducir estas emisiones incluyen: tapan el destilador; así como los equipos de limpieza de superficies metálicas, aumentar la altura de la tolerancia, instalar enfriadores refrigerados, utilizar dispositivos de seguridad y utilizar la adsorción de carbono.

3.2.1 TAPAS.

Las tapas son el dispositivo de control más importante de los desengrasadores abiertos. Si bien la mayoría de desengrasadores vienen con tapa, éstas pueden ser más eficaces y se utilizarán con mayor frecuencia si son de cierre automático o si se les asiste con dispositivos mecánicos.

En los desengrasadores de vapor, la tapa se debe abrir y cerrar con un desplazamiento horizontal para que se minimice la perturbación de la interfaz aire-vapor. Estos tipos de tapas incluyen tapas de plástico arrollado, cortinas de lona y tapas de guillotina.

Las tapas en los limpiadores en frío a menudo cuentan con asistencia mecánica gracias a que son de acondicionamiento por muelle o por contrapeso. En ciertas aplicaciones, se pueden utilizar tapas sumergidas o tapas de agua. Las tapas sumergidas consisten en una lámina horizontal de material que se sumerge aproximadamente 5 cm (2 pulgadas) por debajo de la superficie de un disolvente líquido que se somete a una agitación vigorosa por bomba. La tapa de agua es una capa de agua de 5 a 10 cm de grosor (2 a 4 pulgadas), que se coloca encima de un disolvente halogenado. Las tapas de agua no se pueden utilizar en aplicaciones en las cuales el agua pudiera corroer la superficie metálica de las partes que se han de limpiar ni donde ésta pudiera degradar el disolvente. Las tapas también se utilizan para controlar los vapores ácidos y alcalinos que resultan en los procesos de limpieza acuosos.

3.2.2 ALTURA DE LA TOLERANCIA.

La tolerancia reduce las corrientes de aire cerca de la interfaz entre el aire y el disolvente. Normalmente se determina la altura aceptable de la tolerancia estableciendo una proporción: la altura de la tolerancia se divide por el ancho (no por la longitud) del área de aire-disolvente del desengrasador. La proporción normal es de 0.5 a 0.6 metros cuadrados para desengrasadores de vapor de tapa abierta, salvo cuando se utilicen disolventes muy volátiles, en cuyo caso se exige una proporción de tolerancia mínima de 0.75 metros cuadrados. Al aumentar la proporción de tolerancia de 0.5 a 0.75 metros cuadrados, a menudo se reducen las emisiones entre un 25% a 30%, mientras que el aumento de la proporción de tolerancia de 0.5 a 1.0 metros cuadrados puede resultar en una reducción de emisiones del orden de un 50%. La altura de la tolerancia no tiene demasiado efecto en los limpiadores en frío que utilizan disolventes de baja volatilidad, pero sí resulta un beneficio en aquellos limpiadores en frío que usan disolventes de mayor volatilidad.

3.2.3 ENFRIADORES REFRIGERADOS.

El uso de serpentines de condensación y de una camisa de enfriamiento alrededor de la tolerancia puede ayudar a prevenir que se rebasen los vapores del disolvente en desengrasadores de vapor. Estos serpentines de condensación primarios controlan el límite superior de la zona de vapor. Si se agregan enfriadores refrigerados encima de los serpentines de condensación primarios, se impide la difusión de los vapores de disolvente desde la zona de vapor hasta el entorno de trabajo. Esto se logra enfriando el aire inmediatamente encima de la zona de vapor y creando una capa de aire frío. La capa de aire frío resulta en un diferencial de temperatura más abrupto, el cual reduce la mezcla de aire-disolvente mediante el estrechamiento de la zona de mezclado de vapor y aire. El enfriamiento también produce una capa de inmersión estable que disminuye la convección ascendente del aire cargado de disolvente.

Otro tipo de enfriador refrigerado es el condensador refrigerado en el cual una bobina refrigerada reemplaza los serpentines de condensación primarios. Si el enfriador que circula por las bobinas de condensación se refrigera lo suficiente, se creará una capa de aire frío encima de la interfaz de aire y vapor. Estas bobinas normalmente se utilizan solo en desengrasadores de vapor pequeños y de tapa abierta.

3.2.4 CONMUTADORES DE SEGURIDAD.

Los conmutadores de seguridad son dispositivos que se utilizan en desengrasadores de vapor para evitar que ocurran emisiones durante fallas o condiciones de operación anormales. Los Cinco tipos principales de conmutadores de seguridad son:

- ✓ Termostato de control del nivel de vapor
- ✓ Termostato y conmutador de control del flujo de agua al condensador
- ✓ Termostato del sumidero
- ✓ Control del nivel de disolvente
- ✓ Conmutador de rociado de seguridad

Los cuatro primeros conmutadores de seguridad apagan el calor del sumidero mientras que el quinto apaga el rociador.

El conmutador de seguridad más importante es el termostato de control del nivel de vapor. Este dispositivo se activa cuando el vapor del disolvente asciende por encima del nivel de operación designado. Si se interrumpe el flujo de enfriador y se detectan vapores calientes, se apaga el calentador del sumidero, minimizando así el escape de vapor. El termostato y conmutador del flujo de agua del condensador apagan el calor del sumidero ya sea cuando el agua del condensador deja de circular o cuando el agua del condensador se calienta más de lo especificado. El termostato del sumidero y el control del nivel de disolvente impiden que el sumidero se recaliente, lo cual daría origen a la descomposición del disolvente. Aunque el conmutador de rociado de seguridad no se utiliza con la misma frecuencia que los demás dispositivos, éste también puede ayudar a controlar los vapores de disolvente. Cuando el nivel de vapor cae por debajo de un nivel especificado, la bomba del equipo de rociado se apaga hasta que éste llegue a su nivel normal.

3.2.5 ADSORBEDORES DE CARBONO.

Los adsorbedores de carbono (figura 3.1) se utilizan ampliamente para captar emisiones de disolvente provenientes de operaciones de limpieza de metales. Si se utilizan en los procesos de limpieza con disolventes, los adsorbedores pueden alcanzar altos niveles de control de emisiones al captar más del 95% de los insumos de materia orgánica del sistema y reducir las emisiones totales en un 40% a 65%.² Los valores de emisión reales y teóricos varían debido a que el equipo de ventilación en el adsorbedor no puede captar todos los vapores de disolvente para pasarlos al lecho de adsorción. El sistema de ventilación no afecta de manera significativa los vapores de disolventes que ocurren en las escurriduras de paneles, escapes, derrames y en la disposición de disolvente agotado. La efectividad del sistema de ventilación y la efectividad del adsorbedor se pueden mejorar mediante la optimización del diseño de la ventilación y el uso de túneles de secado u otros dispositivos que disminuyen las pérdidas de disolvente atribuibles a escurriduras.

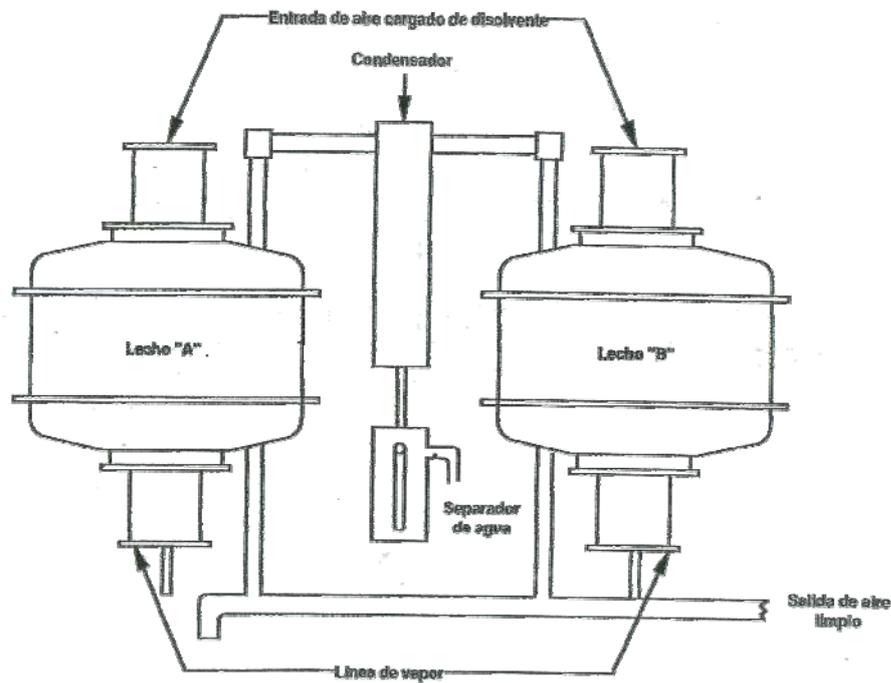


Figura 3.1 Adsorbedor de Carbono utilizado para el control de emisiones. [31]

En el proceso de adsorción de carbono, los flujos de emisiones de disolvente se pasan a través de un lecho de carbono activado en el cual las superficies porosas del carbono captan las moléculas del compuesto orgánico volátil (COV) por acción de las fuerzas Van der Waals no químicas. La capacidad de adsorción del lecho de carbono tiende a aumentar con la concentración de COV en fase gaseosa, el peso molecular, la difusividad, la polaridad y el punto de ebullición del disolvente. En cuanto se llega a la capacidad de trabajo de disolvente del carbono, el COV puede ser desorbido del carbono y recogido para volverlo a utilizar. A continuación se ilustran los ciclos de adsorción y desorción en las figuras 3.2 y 3.3 respectivamente.

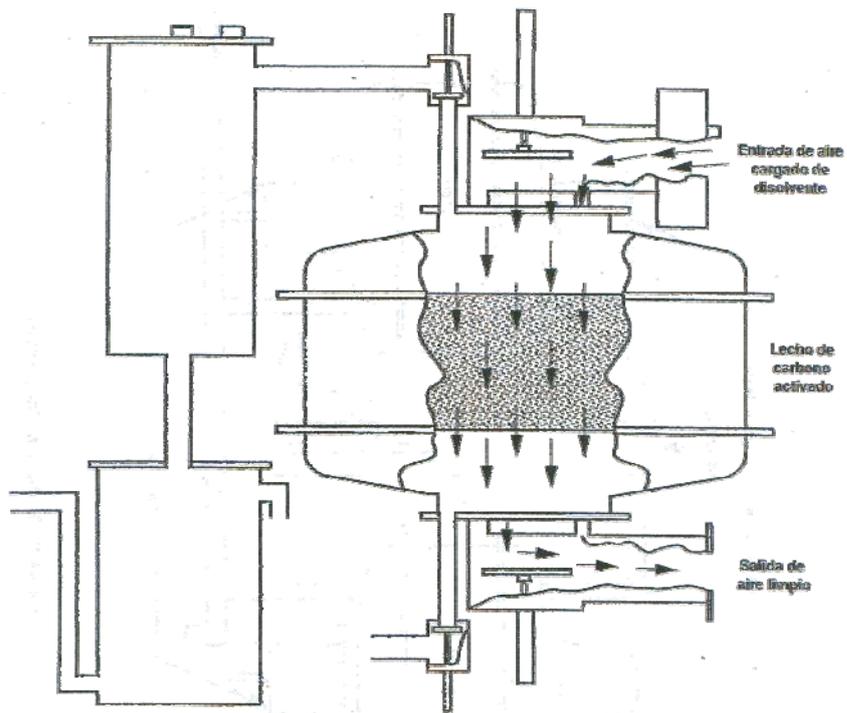


Figura 3.2 Ciclo de adsorción. [31]

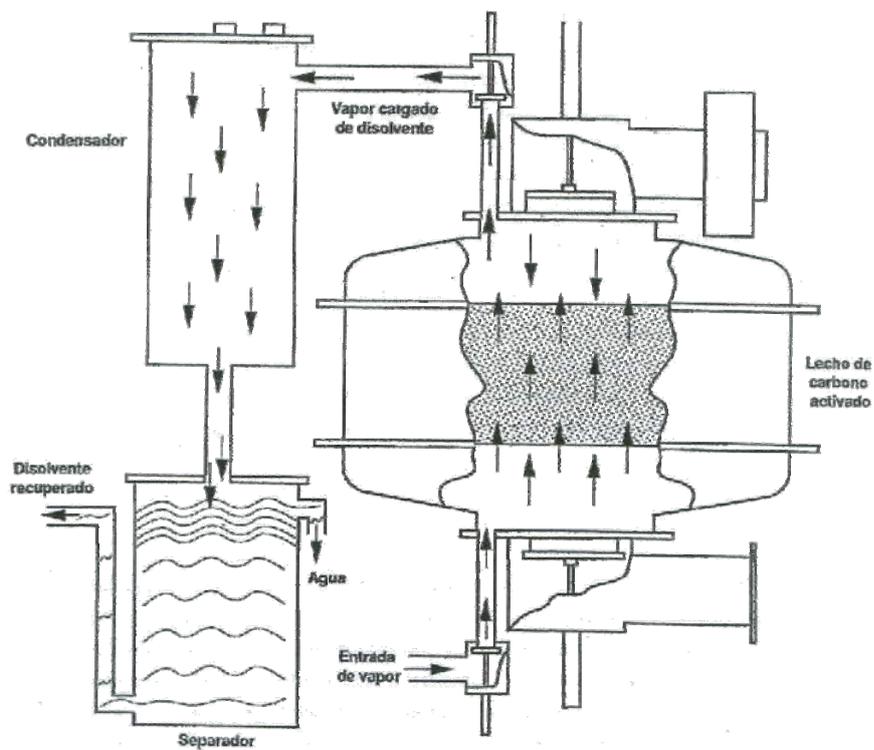


Figura 3.3 Ciclo de desorción. [31]

La desorción del COV a partir del lecho de carbono característicamente se logra pasando vapor a baja presión a través del lecho. En el ciclo de regeneración, el calor proveniente del vapor obliga al COV a desorber del carbono, donde es arrastrado por el vapor. Una vez que ha sido eliminado suficiente COV del lecho de carbono, éste se enfría y se vuelve a poner en línea con el flujo de emisiones. Entretanto, se condensa el vapor cargado de COV y el COV se desprende del agua por decantamiento o, de ser necesario, por destilación.

Ciertos tipos de compuestos orgánicos volátiles tales como los que son difíciles de desprender del carbono o aquéllos que son miscibles con agua podrían no ser buenos candidatos para adsorción de carbono. Si el COV resulta ser miscible con agua, se requieren medidas de destilación adicionales para recuperarlo. Si la separación por vapor se realiza con hidrocarburos pueden ocurrir problemas de corrosión y de tratamiento de las aguas residuales. Además, la adsorción de carbono es relativamente sensible a la humedad y temperatura del flujo de emisiones. Si el flujo de emisiones tiene un alto índice de humedad (humedad relativa > 50%), se tiene que deshumedecer, y si su temperatura es de más de 49°C a 54°C (120°F a 130°F) se requiere enfriarlo.

Dos sistemas de adsorción de uso común son el sistema de lecho fijo y el sistema de lecho fluidizado. En el sistema de lecho fijo, alternativamente se ponen en línea y se regeneran lechos de carbono inmóviles. En el sistema de lecho fluidizado, cantidades medidas de carbono limpio y suelto se vierten constantemente sobre el lecho, al mismo tiempo que el carbono suelto, cargado de COV se retira para su regeneración.

SISTEMAS DE LECHO FIJO.

En un sistema de lecho fijo de operación continua, el flujo de emisiones de COV se pasa por dos o más lechos de carbono inmóviles. Si el sistema es de lecho doble, un lecho está en línea con el flujo de emisiones mientras que el otro lecho se está regenerando o está en modalidad de espera. Cuando el primer lecho llega a su capacidad de trabajo de COV, se reorienta el flujo de emisiones hacia el segundo lecho, pasando el primero a su modalidad de regeneración.

SISTEMAS DE LECHO FLUIDIZADO.

El sistema adsorbedor de lecho fluidizado contiene uno o más lechos de carbono activado suelto y perlado. El flujo de emisiones de COV se dirige hacia arriba, atravesando el lecho en el cual los compuestos orgánicos volátiles son adsorbidos en el carbono. La fuerza del flujo de emisiones agita las perlas de carbono haciendo que aquél se "fluidice" y fluya con el adsorbedor. El aire desprovisto de COV que sale del adsorbedor pasa a través de un recolector de polvo y se libera al aire libre. Continuamente se vierten cantidades medidas de carbono fresco sobre el lecho mientras que el carbono cargado de COV se va retirando para su regeneración. Los adsorbedores de lecho fluidizado pueden captar más COV con una cantidad dada de carbono debido a que el lecho fluidizado mezcla más a fondo el carbono recién regenerado con el compuesto orgánico volátil y debido a que el sistema va reemplazando el carbono usado continuamente con carbono regenerado.

CAPITULO IV. RESIDUOS DE BASE ACUOSA PREVENCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN Y TRATAMIENTO.

En las diferentes etapas, previas y posteriores a la electrodeposición, y en la electrodeposición se producen efluentes de base acuosa los cuales contaminan directamente las aguas residuales; que generalmente son descargadas en mares, ríos, lagos etc.; así como en el drenaje más cercano a la planta de electrodeposición. Por este motivo es necesario plantear un tratamiento adecuado para eliminar y prevenir la contaminación existente en los lodos residuales.

4.1 REDUCCIÓN DEL USO DE AGUA.

La mayoría de los residuos peligrosos en la industria de electrodeposición, provienen del agua residual generada por las operaciones de enjuague que siguen después de las operaciones de desengrase, decapado, recubrimientos metálicos, etc. Los ahorros asociados con la reducción del uso de agua en los enjuagues, conducen directamente a una reducción del volumen de agua consumido y del volumen de agua a enviar al sistema de tratamiento. La reducción del consumo de agua se puede lograr por medio de cambios de proceso o mediante la instalación de más dispositivos de control como múltiples tanques de enjuague generando así un enjuague de cascada, sistemas de evaporación, celdas de conductividad, reguladores de caudal, reutilización del agua y enjuague por rociado.

4.1.1 ENJUAGUE DE CASCADA.

El enjuague en cascada se caracteriza porque el agua fluye en sentido contrario al del trabajo, a través de varios compartimentos en una tina o a través de varios tanques, uno seguido de otro. Con este método, por ejemplo, una cascada doble sólo necesita de 1 - 5% de la cantidad de agua requerida por un tanque de enjuague con flujo constante. Los tanques de enjuague pueden ser de flujo contracorriente y flujo paralelo.

FLUJO CONTRACORRIENTE.

En un sistema de contracorriente, las partes pasan por los tanques de enjuague en el sentido contrario al flujo del agua de enjuagar. Se alimenta agua fresca al último tanque de enjuague para así asegurar que las partes queden debidamente limpias. A continuación el agua pasa a través de los demás tanques, adquiriendo ésta paulatinamente mayores concentraciones de contaminantes. Este proceso sencillo puede reducir en un 99% el volumen de agua requerido para obtener la concentración deseada de contaminantes en el enjuague final.

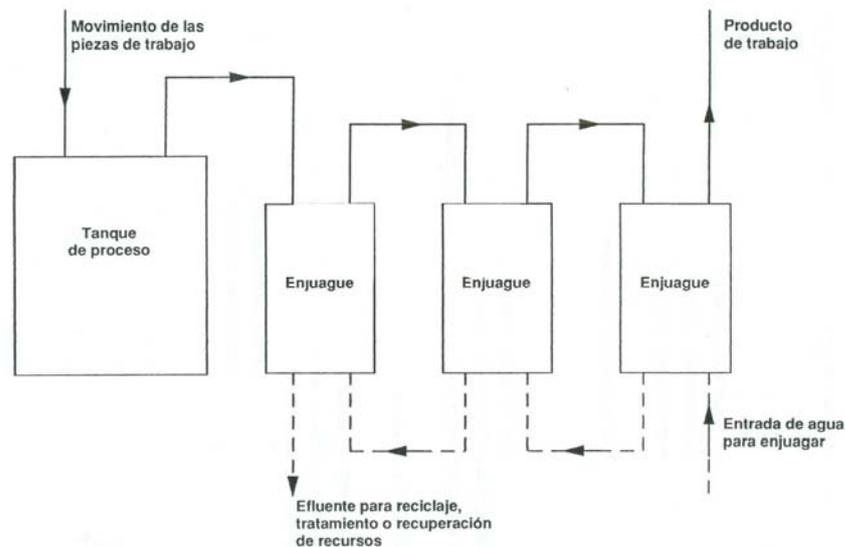


Figura 4.1 Sistema de enjuague contracorriente en tres etapas. [31]

FLUJO PARALELO.

Se introduce agua fresca en cada tanque de enjuague y el desgaste se descarga al flujo de residuos. Este sistema de flujo también reduce de manera significativa el volumen de agua que se requiere, aunque no con el mismo éxito que el sistema de flujo contracorriente.

4.1.2 EVAPORACIÓN.

La implantación de un sistema de evaporación tiene como ventaja reducir la cantidad de flujos residuales que contienen soluciones químicas utilizadas en el proceso de recubrimiento metálico y por consiguiente el reciclaje de metales. En este proceso, el agua de enjuague es evaporada para concentrar la solución y retornarla hacia el baño de proceso. El vapor de agua puede ser condensado y reusado en el enjuague. Los evaporadores pueden operar bajo condiciones de vacío para disminuir la temperatura de ebullición, lo cual reduce el consumo de energía y previene la degradación térmica de los aditivos de recubrimiento. La evaporación a partir del tanque de electrodeposición es motivo de la necesidad de un relleno continuo. En un tanque estándar con una superficie de 2.8 metros cuadrados funcionando a una temperatura de 65°C se pueden prever pérdidas por evaporación que ascienden a 18.9 litros/hora. La agitación del contenido del tanque puede duplicar las tasas de evaporación y un aumento de temperatura de 27° a 71°C aumentaría la evaporación en un factor de 10.

Si la evaporación es significativa, se puede usar agua de enjuagar para rellenar el tanque de electrodeposición. Si el caudal del flujo de residuos es equivalente a la tasa de evaporación, se puede disponer de la totalidad del flujo de residuos de esta manera y no se requieren procesos de tratamiento adicionales. La temperatura del tanque de recubrimiento se puede subir a fin de aumentar la tasa de evaporación, pero se debe tener el cuidado de asegurarse de que los aditivos no se degraden a las temperaturas más altas.

En el caso de múltiples tanques de enjuague, se puede reciclar el contenido de los tanques de enjuague anteriores, proporcionándose un enjuague final que contiene niveles altamente reducidos de contaminantes y que requiere poco o ningún tratamiento adicional.

4.1.3 CÉLDAS DE CONDUCTIVIDAD.

Debe conocerse la concentración máxima permitida en un tanque de enjuague antes de que el contenido sea sometido a tratamiento. Se pueden utilizar una simple sonda de conductividad, una unidad controladora y una válvula automática para automatizar el procedimiento de reabastecer con solución fresca. Cuando el nivel de contaminantes llega a un nivel máximo preestablecido, la válvula automáticamente se abre y se introduce agua fresca al tanque de enjuague hasta que la dilución alcance un nivel mínimo preestablecido. Se requiere una sonda confiable y la caja de mando debe estar contenida dentro de un material anticorrosivo. Este proceso suele ser sencillo y de bajo costo, tiene como ventaja reducir el consumo excesivo de agua.

4.1.4 REGULADORES DE CAUDAL.

Luego de establecido el caudal correcto que entra al tanque de enjuague, dicho nivel se puede mantener con precisión utilizando para ello reguladores de flujo. Una vez instalados los reguladores de caudal no es necesario reponer el agua cada vez que se abra la válvula.

4.1.5 REUTILIZACIÓN DEL AGUA.

El agua del enjuague final por lo general contiene bajos niveles de contaminantes y por consiguiente se puede reutilizar en una etapa de enjuague intermedia. También se puede utilizar como agua de enjuagar en otro paso del proceso en el cual el nivel y el tipo de contaminantes no afectan la operación de enjuague (p. ej., el agua de enjuagar de un baño ácido se puede utilizar como agua de enjuagar en un baño alcalino). De esta manera la reutilización del agua reduce la generación de aguas residuales.

4.1.6 ENJUAGUE POR ROCIADO.

Para este tipo de enjuague, generalmente se coloca una serie de boquillas sobre el tanque de enjuague o sobre los baños de proceso, en este último caso siempre y cuando el volumen del agua de enjuague sea menor o igual al volumen del agua pérdida por evaporación. Esta práctica permite que los arrastres y la solución del enjuague drenen directamente hacia el baño, y de esta manera la solución del enjuague rellena el baño. Se recomienda el uso de agua des-ionizada en este tipo de sistemas de enjuague por rocío. De esta manera se puede devolver al tanque un máximo de un 75% de las sustancias químicas encontradas en las escurriduras, y por consiguiente se reduce la necesidad de contar con grandes volúmenes de agua de enjuague. Este proceso se presta sobre todo para aquellos procesos de electrodeposición de larga duración en los cuales la pieza de trabajo permanece muchas horas o días en el tanque (p. ej., el cromado duro).

4.2 SUSTITUCIÓN DE MATERIALES.

Si se puede impedir que las sustancias tóxicas que se hallan en los flujos de residuos se incorporen al sistema, posiblemente se evite la necesidad de tratamiento de las aguas residuales. A continuación se describen varias alternativas para las sustancias químicas que se alimentan.

4.2.1 AGUA DES-IONIZADA.

Los minerales que generalmente contiene el agua potable, como calcio, hierro, magnesio, manganeso, cloro, carbonatos y fosfatos, reducen la eficiencia del enjuague, interfieren con la recuperación de arrastres, incrementa la necesidad de mantenimiento de los baños y contribuyen al volumen de lodo cuando son removidos del agua residual durante el tratamiento.

El agua des-ionizada se encuentra libre de iones, exceptuando el ión H^+ , pero suele contener pequeñas cantidades de impurezas no iónicas como compuestos orgánicos. Al emplear agua des-ionizada se ahorran sustancias auxiliares en los baños de recubrimiento, se mejora el enjuague de las piezas y la precipitación de metales pesados durante el tratamiento del agua residual.

4.2.2 RECUBRIMIENTO CON ALÚMINA.

Durante el proceso de anodizado de aluminio se desprenden de 5-10 g Al/m² de superficie anodizada. Esto ocasiona un incremento paulatino de la concentración de aluminio en el baño de anodizado, lo cual implica un consumo elevado de energía. El ácido sulfúrico y el aluminio son recuperados mediante el uso de resinas iónicas con una solución ácida o alcalina. El ácido recuperado se reutiliza en el baño de anodizado y el aluminio se puede vender.

4.2.3 RECUBRIMIENTO CON CINCO.

Para el cincado por lo general se utilizan soluciones a base de cianuro. Una alternativa es emplear un baño de baja concentración de cianuro, un baño alcalino o un baño neutro de cloruro (requiere iones de amonio o potasio para que el cinc forme un complejo). Si bien la sustitución elimina la presencia de cianuro tóxico en los residuos, estos métodos parecen reducir la ductilidad y por consiguiente fundamentalmente sólo son adecuados para aplicaciones de cincado estético.

4.2.4 RECUBRIMIENTO CON CROMO.

Durante el proceso de cromado se utilizan altas concentraciones de cromo hexavalente, el cual puede ser reemplazado por el cromo trivalente, reduciendo así la toxicidad de las aguas residuales.

4.2.5 RECUBRIMIENTO CON NÍQUEL.

En este proceso se generan residuos de níquel y estos son tratados mediante resinas iónicas y se pueden reutilizar en el proceso de niquelado.

4.2.6 RECUBRIMIENTO CON PLATA.

En los recubrimientos con plata se emplean soluciones de cianuro de plata y cianuro de potasio, en este caso es imposible reemplazar los cianuros ya que son parte primordial del proceso de plateado, el método más factible para tratarlos es la oxidación de cianuros. En las etapas de limpieza previas al electro plateado se utilizan soluciones concentradas de potasa caustica y ácido nítrico, estas soluciones se pueden reemplazar con amoníaco o fosfato trisódico. El ácido crómico que se utiliza para efectos de decapado, se puede reemplazar con ácido sulfúrico o peróxido de hidrógeno.

4.3 REDUCCIÓN DE LAS ESCURRIDURAS.

Escurriduras se refiere a la solución electrolítica que es arrastrada al agua de enjuagar cuando las partes se extraen del baño de electrodeposición. Las escurriduras representan la fuente de aguas residuales de mayor volumen en las operaciones de electrodeposición. Al minimizar las escurriduras se reduce la cantidad de contaminantes que entran al siguiente baño del proceso o al agua de enjuagar, reduciendo por ende el volumen de residuos que se tienen que someter a tratamiento y disposición.

Se han desarrollado varias técnicas de poco costo para el control de las escurriduras. Además, los costos se recuperan por medio de los ahorros que se logran en la reclamación de sustancias químicas. Las técnicas para el control de las escurriduras incluyen:

- ✓ Modificar las propiedades del baño electrolítico a fin de mejorar el drenaje de estas soluciones de vuelta a los baños o bien, reducir la concentración de metales disueltos en las escurriduras. Se puede lograr de dos maneras. (1) Disminuir la viscosidad del baño mediante la reducción de la concentración química del baño o aumentando la temperatura del mismo. (2) Disminuir la tensión superficial mediante la adición de agentes humectantes no iónicos o aumentando la temperatura del baño.
- ✓ Reducir el ritmo de extracción de las partes de un baño. Este método puede reducir el grosor de la capa de escurriduras causadas por los efectos de la tensión superficial.
- ✓ Prolongar la duración del periodo de drenaje encima del tanque de recubrimiento.
- ✓ Instalar rejilla de drenaje, varas de goteo y tanques de goteo que capten las escurriduras. Las escurriduras recogidas se pueden devolver parcialmente o en su totalidad al baño de recubrimiento metálico para compensar pérdidas por evaporación. Estos dispositivos producen ahorros en sustancias químicas, reducen los requisitos de enjuague y previenen el humedecimiento innecesario de los pisos.
- ✓ Organizar cuidadosamente la estantería y tener cuidado al extraer las partes a fin de minimizar el estancamiento de materiales del baño en las superficies y cavidades de las piezas de trabajo. Los métodos para lograr esto son tres: (1) Las partes se deben colocar con sus superficies más grandes en orientación vertical. (2) Las partes no se deben colocar una directamente encima de la otra. (3) Las partes se deben orientar de tal manera que la superficie más pequeña sea la última que sale de la superficie del baño.

- ✓ Diseñar los estantes de electrodeposición de manera que tengan una superficie total mínima, superficies horizontales mínimas, sin bolsas, y con una orientación efectiva que promueva el drenaje.
- ✓ Usar sopladores de múltiples orificios que expulsen aire comprimido libre de aceites sobre las partes a fin de quitarles la película de solución electrolítica y devolver la solución al tanque de electrodeposición.
- ✓ Usar enjuagues de niebla o aspersión, lo cual permite que las partes sean rociadas con agua des-ionizada mientras están encima de los tanques de electrodeposición. Este método se utiliza cuando las tasas de evaporación de los tanques son suficientemente altas como para aceptar el volumen adicional de agua rociada.
- ✓ Deposito metálico en estantes: se proporcionan varillas de drenaje encima del tanque de recubrimiento desde las cuales se puede colgar la estantería para dejar que ésta gotee durante un lapso de tiempo breve.
- ✓ Electrodeposición en barril: se gira el barril sobre el tanque de recubrimiento metálico a fin de retirar la solución de electrodeposición sobrante.

4.4 RECUPERACIÓN DE METALES.

Los metales que se recuperen del flujo de residuos se pueden reciclar. Luego se puede proseguir con el flujo (de residuos) destoxificado que queda, para disponer de él, para someterlo a tratamiento menor adicional, o se puede reciclar a los tanques de enjuague si se logran los niveles de pureza requeridos. Este tipo de tratamiento aporta dos ventajas significativas: se reciclan costosas sustancias químicas y se minimiza o elimina el volumen de aguas residuales. Se dispone de varios métodos principales para la recuperación de metales, los cuales se tratan a continuación:

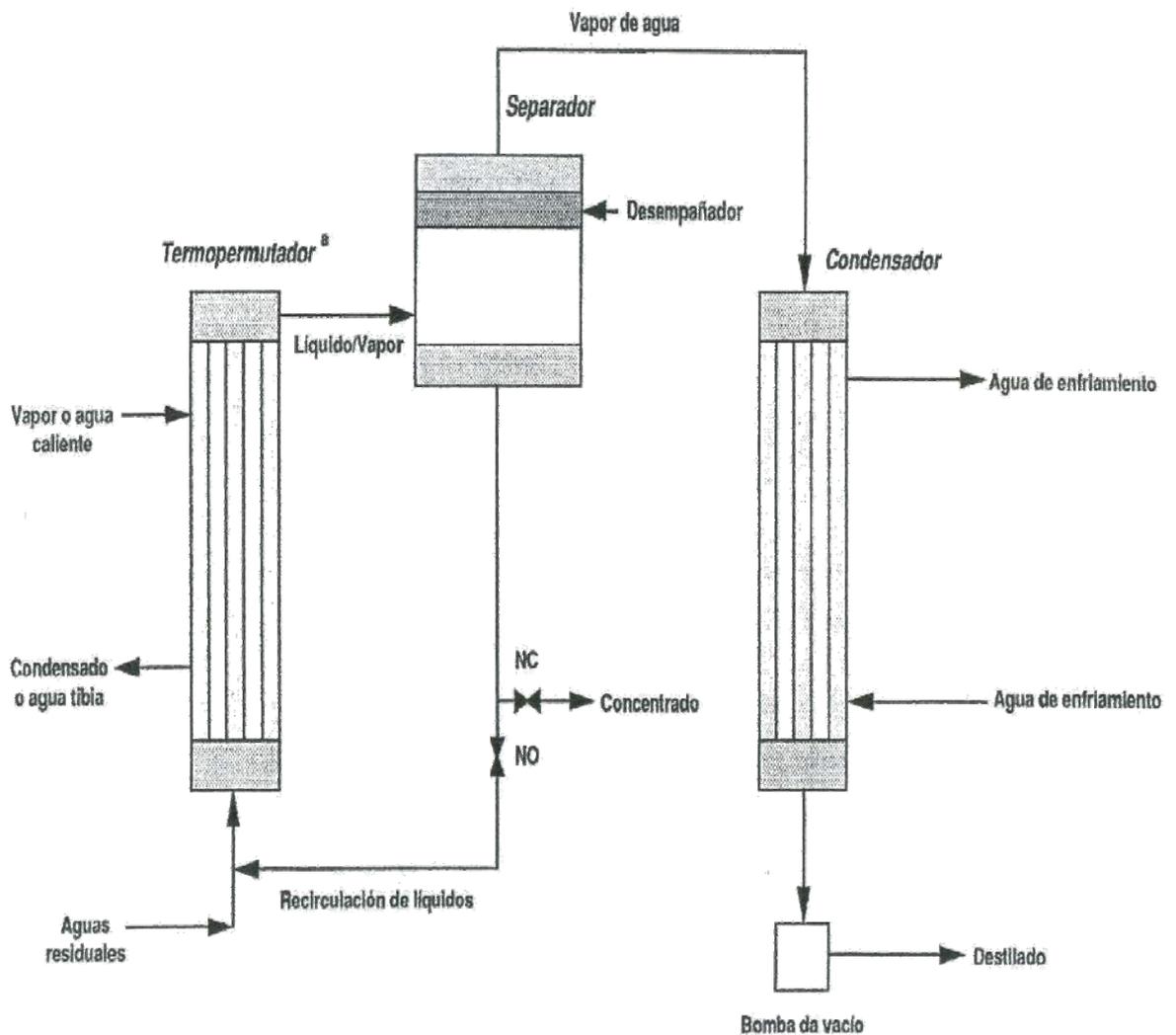
- ✓ Evaporación
- ✓ Intercambio de iones
- ✓ Proceso de celda electrolítica
- ✓ Ósmosis inversa
- ✓ Electrodialisis
- ✓ Cristalización por congelación

Tabla 4.1 Identificación de la aplicación de la recuperación de metales para cada proceso de electrodeposición. [21]

Proceso de recuperación de metales	Cromo decorativo	Cromo duro	Níquel	Niquelado químico	Cinc (CN)	Cinc (Cl)	Plata (CN)	Aluminio
Evaporación	X		X		X	X	X	
Ósmosis Inversa			X		X		X	
Intercambio de iones	X		X	X				X
Electrólisis					X	X	X	

EVAPORADORES DE PELÍCULA ASCENDENTE.

Las aguas residuales entran en el termopermutador (un intercambiador térmico de tubos y casco con aguas residuales ya sea dentro de los tubos o dentro del casco en la superficie de los tubos) y forma una mezcla de vapor. La mezcla entra al separador y el vapor de agua pasa al condensador y de ahí al tercer tanque de enjuague. El concentrado se recicla al termopermutador hasta que la concentración llegue a un nivel preestablecido. Una vez alcanzado este nivel, la válvula se abre y deja pasar el concentrado al baño electrolítico.

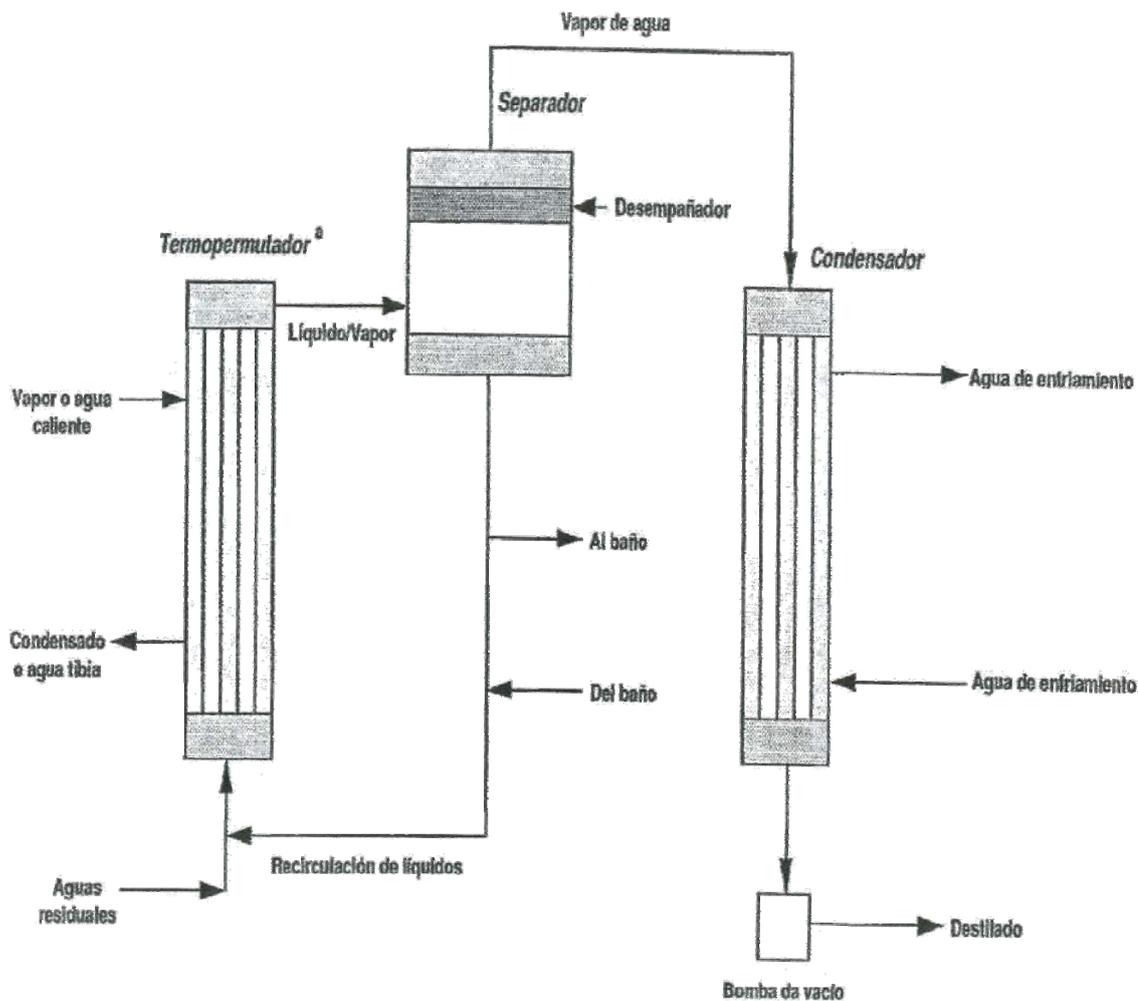


^a El medio de calentamiento y las aguas residuales se pueden intercambiar en el marco y en los tubos, si el fabricante lo desea.

Figura 4.3 Evaporación por película para recuperación química. [33]

EVAPORADORES DE VAPORIZACIÓN INSTANTÁNEA.

Este proceso es muy similar al del evaporador por película ascendente salvo que parte del baño de electrodeposición se recicla continuamente a través del sistema de evaporación. Parte de la solución electrolítica se vaporiza instantáneamente en el separador y proporciona calor al flujo de residuos. Esto reduce el consumo total de energía.



^a El medio de calentamiento y las aguas residuales se pueden intercambiar en el marco y en los tubos, si el fabricante lo desea.

Figura 4.4. Evaporación rápida para recuperación química. [33]

EVAPORADORES DE TUBO SUMERGIDO.

La unidad interna de tubo sumergido opera bajo un vacío de 492 a 914 kg/m² (0.7 a 1.3 psi) creado mediante el desvío de parte del agua de enfriamiento a través de un conductor externo. Las serpentinas de calentamiento están sumergidas en las aguas residuales en ebullición. El destilado pasa a través de un des-nebulizador, es condensado por las serpentinas de enfriamiento y luego pasa al tanque de enjuague final. La concentración de sustancias químicas en las aguas residuales en ebullición aumenta paulatinamente hasta que se alcance el nivel preestablecido, en cuyo momento la solución se devuelve al tanque de electrodeposición. En contraste con los evaporadores de película ascendente y de vaporización instantánea, las aguas residuales no se recirculan continuamente.

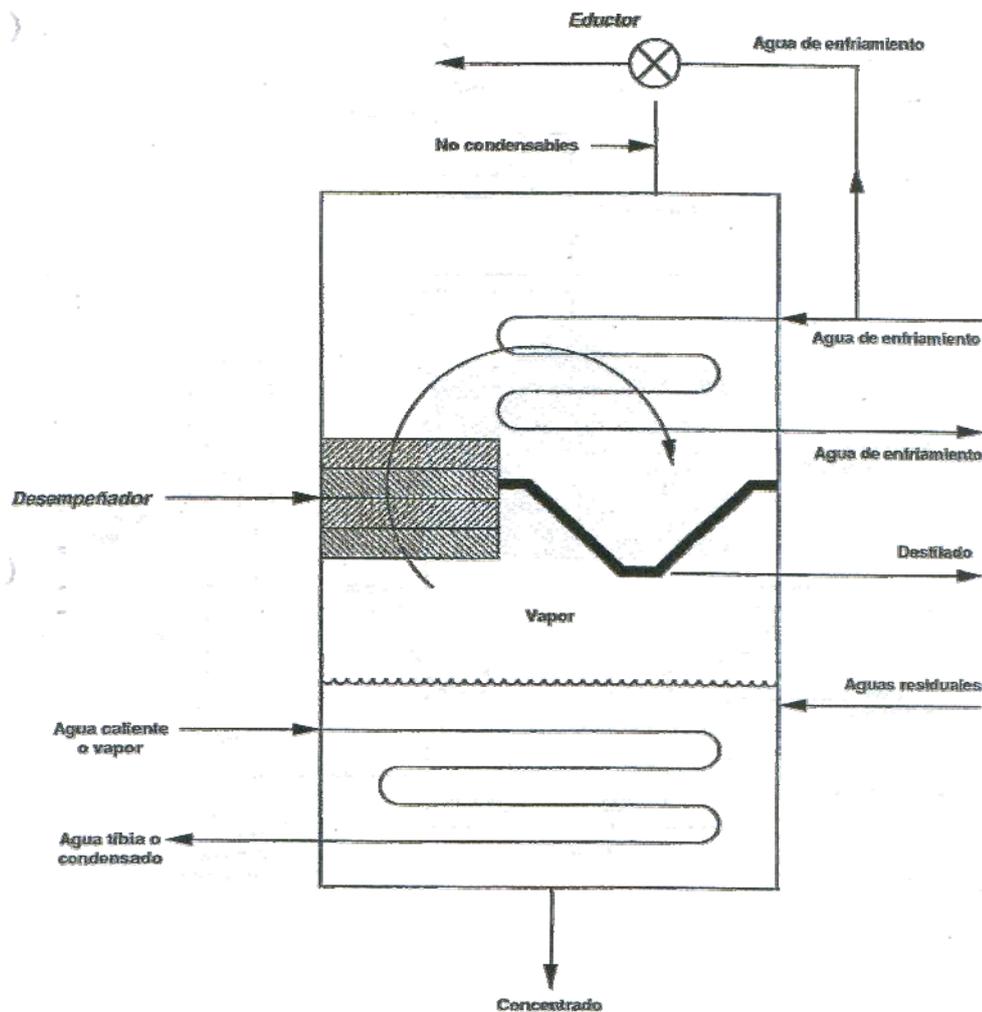


Figura 4.5. Evaporación por tubo sumergido para recuperación química. [33]

EVAPORADORES ATMOSFÉRICOS.

Las aguas residuales pasan a través de un termopermutador (un intercambiador térmico de tubos y casco). El vapor se mezcla con el aire ambiental y se descarga a la atmósfera a manera de aire saturado. El agua de enjuagar contaminada se recircula hasta que se llegue a un nivel de concentración preestablecido, en cuyo momento se le devuelve al tanque de electrodeposición. En este proceso no se requiere una unidad de condensación debido a que el vapor de agua se descarga al aire libre. Sin embargo, esto obliga a que se le tenga que añadir agua a los tanques de enjuague. Se debe usar agua des-ionizada para evitar una acumulación de minerales en los tanques de electrodeposición.

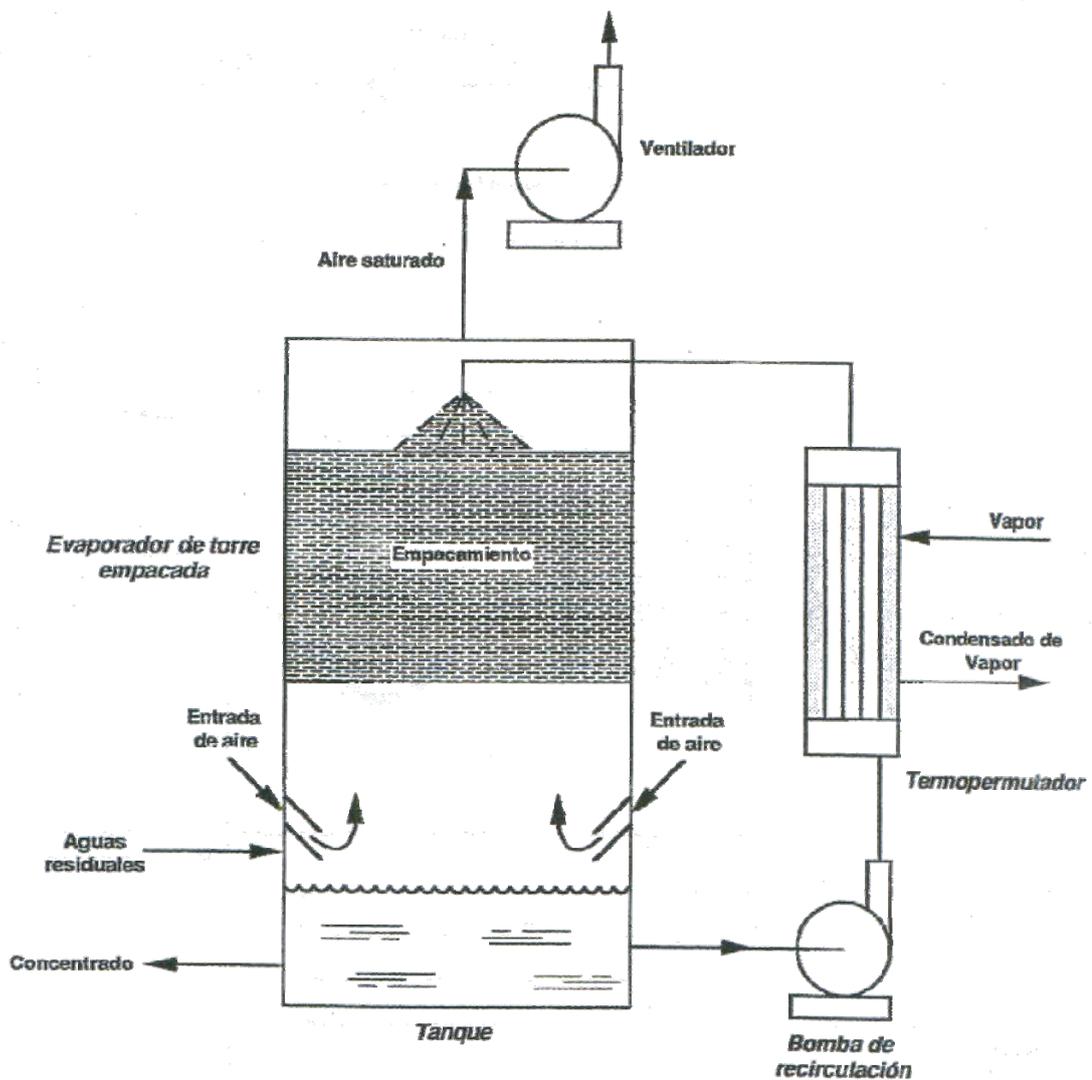


Figura 4.6. Evaporación atmosférica para recuperación química. [33]

EVAPORADORES DE DOBLE EFECTO.

El flujo de aguas residuales se divide entre dos termopermutadores. El vapor del primer flujo entra en el segundo termopermutador y abastece energía térmica a medida que se va condensando. Este proceso requiere un desembolso de capital adicional pero ofrece un método que permite tratar dos flujos de residuos separados y reducir los requisitos de vapor.

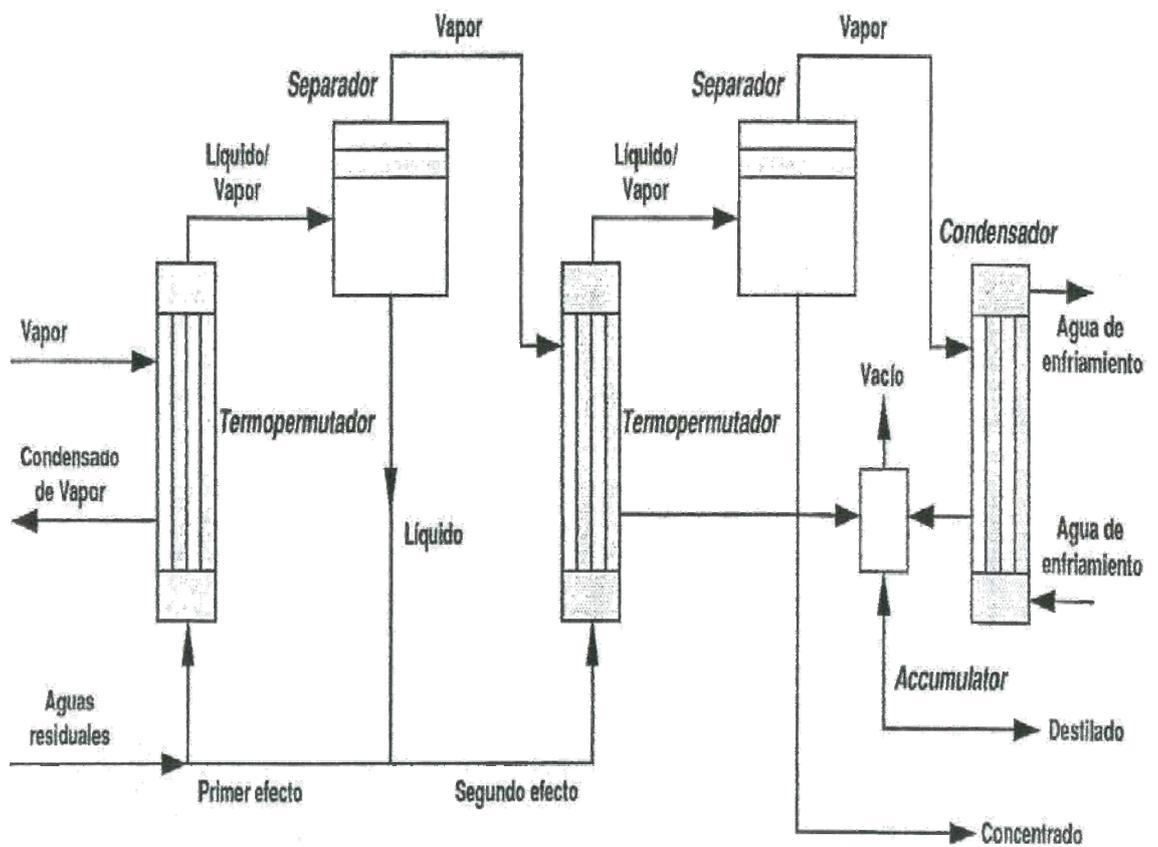


Figura 4.7. Evaporación de doble efecto para recuperación química. [33]

EVAPORADORES DE RECOMPRESIÓN MECÁNICA.

El compresor mecánico recalienta el vapor y aumenta su presión antes de pasarlo a la caldera. Este proceso obvia la necesidad de contar con una fuente de vapor externa.

En el caso de todos los evaporadores, es importante escoger con cuidado el material de construcción de las unidades de condensación y evaporación, a fin de ofrecer resistencia contra las propiedades corrosivas de las sustancias químicas de electrodeposición; por ejemplo, se debe usar titanio, vidrio con Óxido de Boro, FRP (plástico reforzado con fibra de vidrio), acero inoxidable o PVC (cloruro de polivinilo). El acero al carbono es adecuado para utilizar en la recuperación de cianuro alcalino.

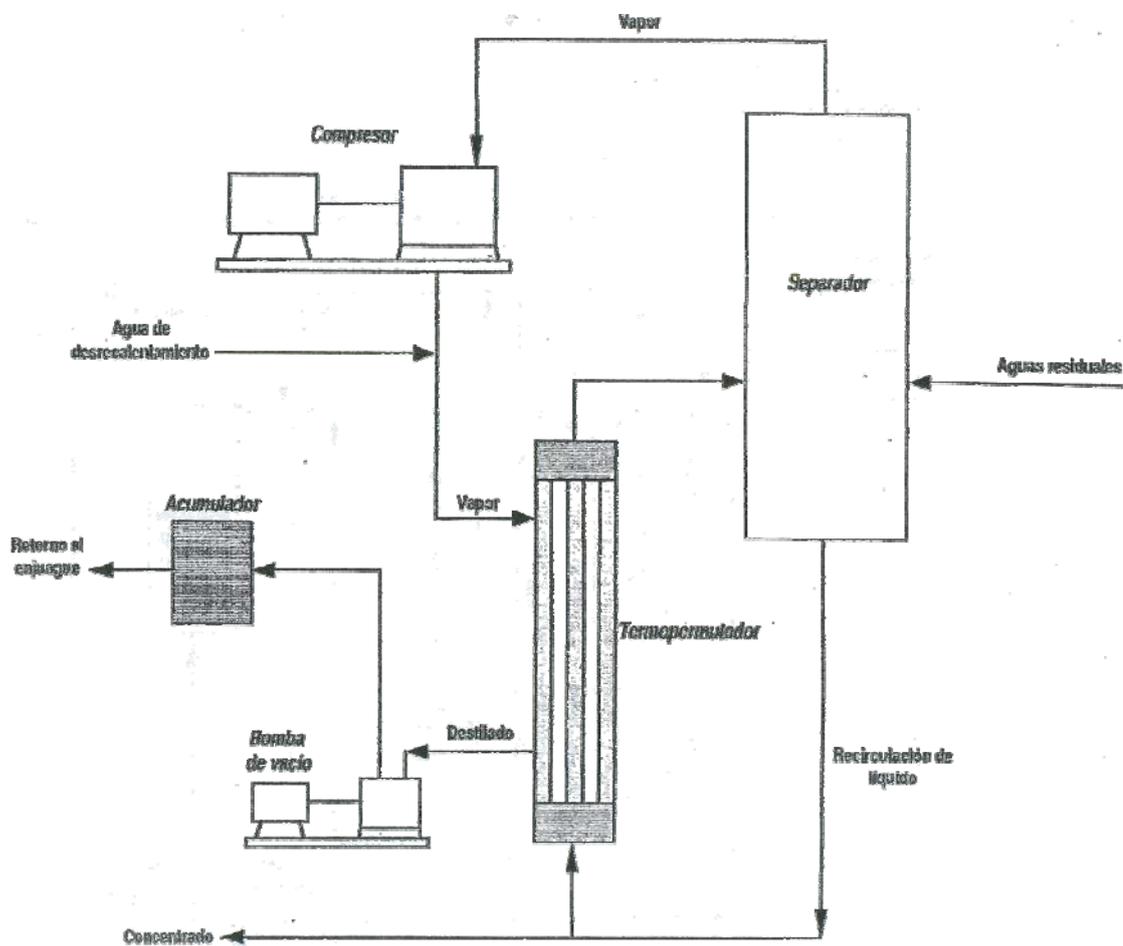


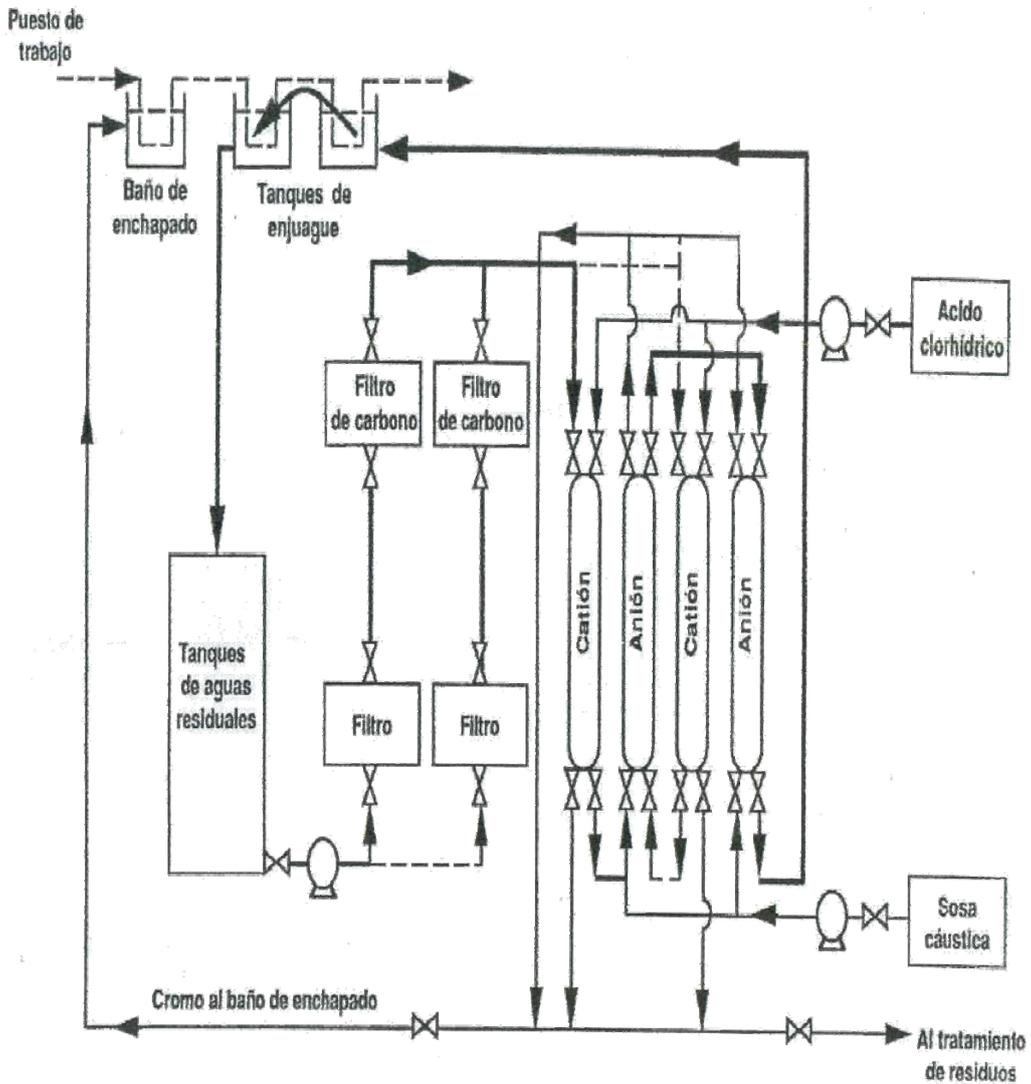
Figura 4.8. Evaporación por recompresión mecánica de vapor para recuperación química. [33]

4.4.2 INTERCAMBIO DE IONES.

Este proceso es adecuado para la purificación de los baños de electrodeposición agotados, la recuperación de los baños de anodización y la recuperación de materiales de recubrimiento metálico a partir de las soluciones del agua de enjuagar (cobre, cinc, níquel, y cromo).

Los metales y las impurezas se retiran mediante el uso de resinas poliméricas que reemplazan los iones nocivos o valiosos que hay en la solución poniendo en su lugar iones inocuos y de poco costo. Los cationes que se retiran por lo general se reemplazan con iones de hidrógeno y los aniones que se retiran se reemplazan con iones de hidróxido. Este método reduce la concentración de los metales disueltos a menos de 0.5 mg/l y es adecuado para soluciones diluidas. Las resinas de intercambio se regeneran con ácidos (para la regeneración de cationes) y alcalinos (aniones). Es importante filtrar antes el agua de enjuagar a fin de retirar toda grasa, aceite o sólidos que pudiesen contaminar las resinas.

La recuperación de ácido crómico es un buen ejemplo del intercambio de iones. El agua de enjuagar del electrodeposición con ácido crómico se recoge en un tanque de aguas residuales. Luego se pasa por una columna de cationes y dos de aniones. La columna de cationes retira los metales pesados que hay en la solución; las columnas de aniones retiran los iones de cromato. La resina de aniones se regenera mediante la incorporación de hidróxido de sodio a las columnas de aniones, resultando en la formación de cromato sódico. El cromato sódico se transporta a la segunda columna de cationes, donde se regenera en ácido crómico mediante la adición de ácido clorhídrico. (El ion de sodio se reemplaza con un ion de hidrógeno).



(Fuente: EPA de EE.UU., "Alternativas en el control de la contaminación ambiental: Cómo reducir los costos del control de la contaminación del agua en la industria de electroplastia", Septiembre de 1985)

Rótulo
 — circuito primario para intercambio de iones
 - - - circuito secundario para intercambio de iones
 — circuito de regeneración

Figura 4.9. Sistema de intercambio de iones para recuperación de ácido crómico. [33]

4.4.3 ELECTRÓLISIS.

Este proceso es apto para la recuperación de iones metálicos, la oxidación de cianuro (mediante la adición de cloruro sódico al agua de enjuagar), y la reducción del cromo hexavalente. También es apto para la regeneración de las soluciones de grabado (ataque) de amoníaco y de cloruro durante la recuperación de metales. Estos sistemas recuperan del 90 al 95 por ciento de los iones metálicos disponibles. La recuperación electrolítica puede realizarse introduciendo una placa al tanque de la solución o en un módulo de celda electrolítica situado fuera del tanque.

El agua de enjuagar se pasa por la celda electrolítica. El ión de metal se pasa al cátodo una vez que se haya alcanzado un grosor dado, retirándose el metal por medio de agitación (por lo general se trata de un raspado). La concentración del agua de enjuagar por lo general debe fluctuar entre 2,000 y 10,000 mg/l a fin de obtener una deposición homogénea del metal. Este proceso, que se conoce con el nombre de electro extracción, se ilustra en la Figura 4.10.

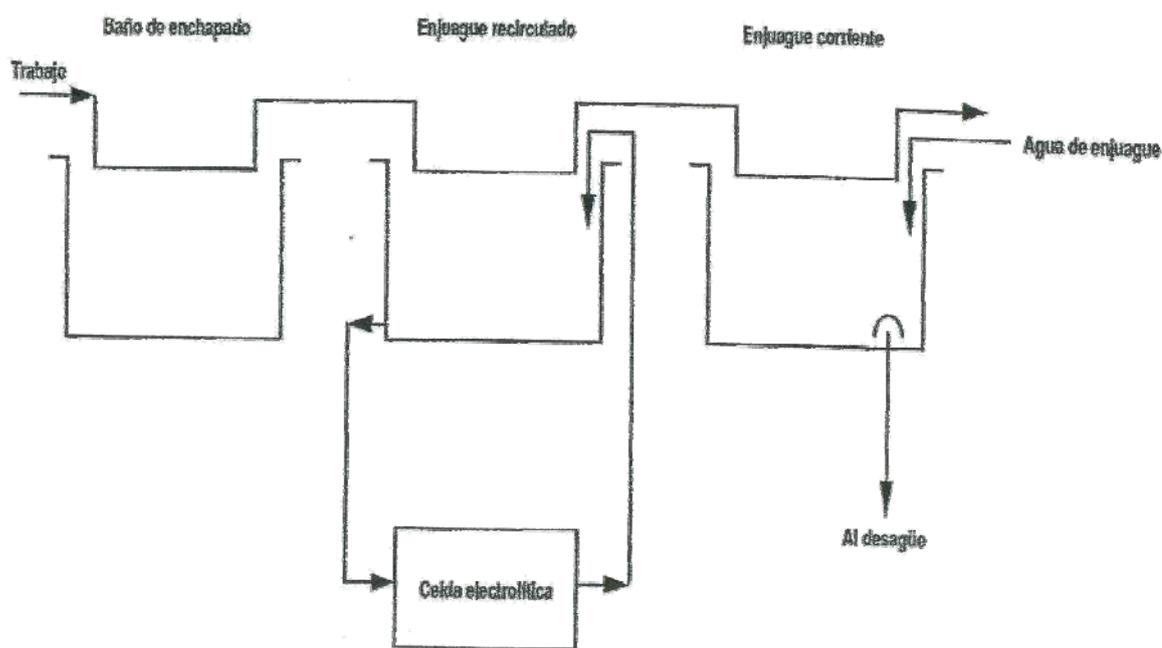


Figura 4.10. Recuperación por arrastre de un enjuague recirculado. [31]

Se pueden utilizar cátodos de gran superficie para obtener concentraciones más diluidas (de 10 a 50 mg). En el cátodo se forman franjas de metal con un grosor de hasta un centímetro (1/2 pulgada). En esta situación, el agua de enjuagar tratada se puede pasar al sistema de alcantarillado.

Los cátodos planos se pueden flexionar y doblar a fin de retirar el metal depositado. También es posible utilizar un reactor electroquímico de lecho fluidizado con soluciones diluidas de níquel, aleación de níquel y hierro, cobre y cinc. La celda cuenta con un conjunto de 60

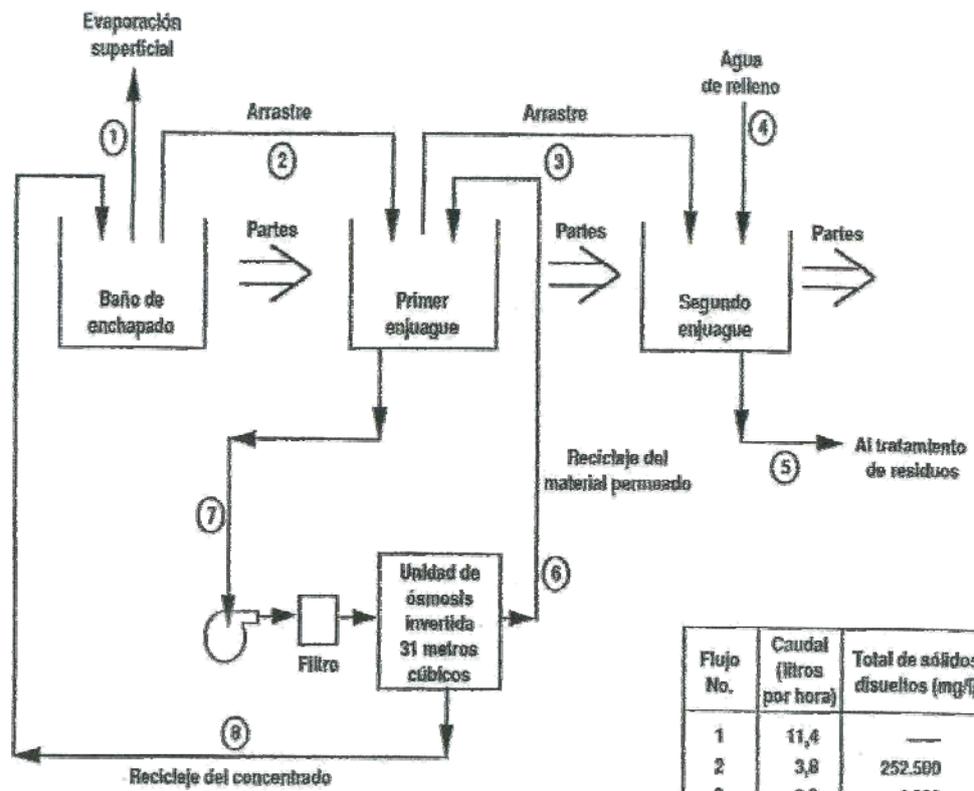
electrodos abiertos de malla metálica amplia sumergidos en un lecho de pequeñas perlas. El lecho se fluidiza al doble de su profundidad original. Las perlas de vidrio continuamente raspan la superficie del electrodo, fomentando así la mezcla y asegurándose de que continuamente haya solución fresca en la superficie del electrodo.

4.4.4 ÓSMOSIS INVERSA.

Este proceso es adecuado para efectos de recuperación en muchas diferentes aplicaciones de galvanoplastia: niquelado ácido; cincado y plateado. No es adecuado para soluciones con un alto potencial de oxidación (p. ej., soluciones de pH extremo o de ácido crómico en las cuales se puede destruir la membrana).

El proceso emplea una membrana semipermeable (tubular, helicoidal o de fibra perforada) dentro de un recipiente de presión. El flujo de alimentación entra a una presión de 281,200 a 562,500 kg/m² (400 a 800 psi). La permeación selectiva de los iones produce un flujo permeado purificado y un flujo concentrado. El flujo concentrado se puede reciclar al tanque de electrodeposición, mientras que el flujo purificado se puede reutilizar como un flujo de enjuague.

La ósmosis inversa se puede utilizar para la recuperación de escurriduras (véase figura 4.10) o para la recuperación de metal en el flujo de residuos (véase figura 4.11). Se prevé que en base a este proceso se puede recuperar un 90 por ciento de los metales, por lo cual se reduce considerablemente el tratamiento en el extremo de salida. La unidad por lo general opera continuamente, siendo su único costo de operación el consumo de electricidad. Sin embargo, la membrana puede quedar taponada por sólidos suspendidos o productos precipitados. Esto se puede evitar mediante un proceso de filtración previo al procesamiento de ósmosis inversa.



Flujo No.	Caudal (litros por hora)	Total de sólidos disueltos (mg/l)
1	11,4	—
2	3,8	252.500
3	3,8	4.300
4	56,8	30
5	56,8 m	300
6	215,7	06
7	27,1	4.300
8	11,4	84.000

Nota: Rendimiento de la unidad de ósmosis invertida basada en un rechazo de sólidos del 90% y una recuperación de producto del 95%
 Tasa de flujo = 0,18 galones/hora/pie cuadrado
 Recuperación por arrastre = 99%

Figura 4.11. Recuperación de electrodeposición por arrastre utilizando ósmosis inversa. [34]

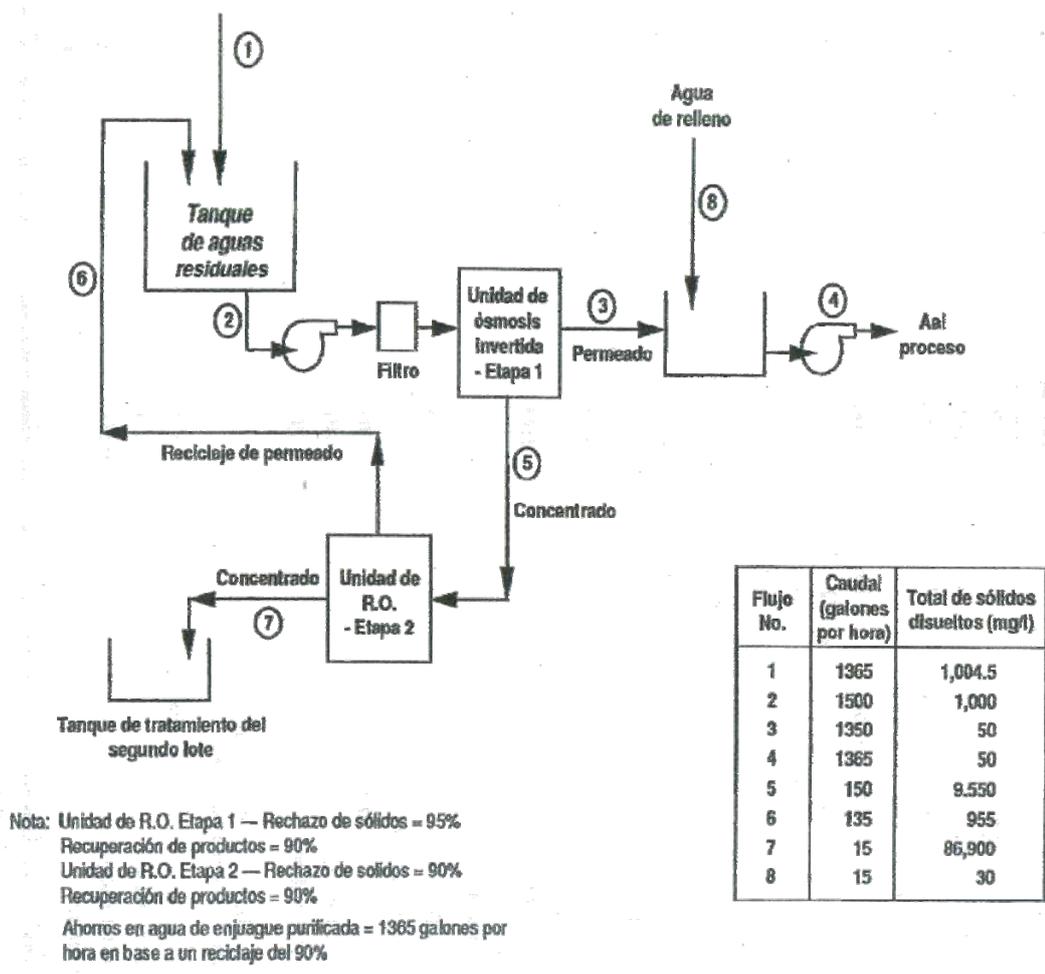


Figura 4.12. Reciclaje de aguas residuales mixtas por medio de ósmosis inversa. [34]

El proceso de ósmosis inversa avanzada es una modificación del proceso estándar. El proceso avanzado puede alcanzar proporciones de concentración de hasta 10,000:1 utilizando membranas de menor rendimiento. La diferencia consiste en que mientras el agua limpia se devuelve a los tanques de enjuague, el concentrado se retiene en un tanque de almacenamiento para emplearlo en pasadas posteriores a fin de alcanzar la concentración requerida. El sistema es totalmente automatizado y controlado por un microprocesador que dirige el flujo a las diversas corrientes sin necesidad de intervención de un operador. Los materiales de la membrana y los componentes del sistema han sido diseñados especialmente para adaptarse al entorno y así prolongar la vida de la membrana.

CELDA ELECTRODIALÍTICA DE INTERCAMBIO DE IONES.

En este proceso, las aguas residuales entran en la cámara de regeneración. Los iones de hidrógeno y metal migran a través de la membrana de permeabilidad catiónica a la cámara de concentración, produciendo un excedente de iones negativos en la cámara de regeneración. El agua se segrega en un ión de hidrógeno y uno de hidróxido. El hidrógeno reemplaza los iones que migran y el hidróxido se descarga en el ánodo como oxígeno con la posterior formación de agua.

La cámara de concentrado ahora tiene un excedente de iones positivos. Nuevamente el agua se separa en iones de hidrógeno y de hidróxido. El hidrógeno migra al cátodo y se suelta al aire mientras que el ión de hidróxido neutraliza los iones positivos que han migrado a través de la membrana. Por lo general se requiere más de una pasada para lograr los niveles de concentración deseados.

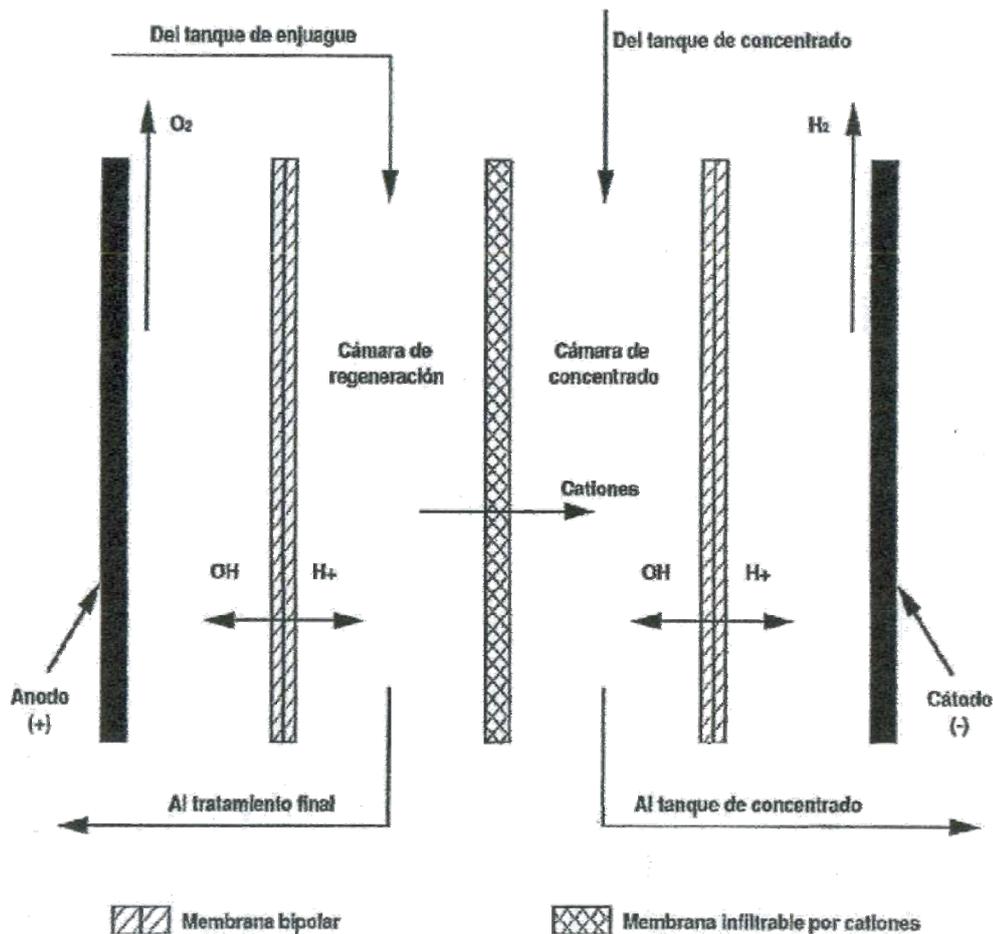


Figura 4.14 Diagrama esquemático de la celda de intercambio electro dialítico de iones. [35]

4.4.6 CRISTALIZACIÓN POR CONGELAMIENTO.

En este proceso, las aguas residuales se mezclan con un refrigerante inmiscible (p. ej., freón). A medida que se evapora el refrigerante, la solución forma una mezcla de cristales de agua pura congelada y contaminantes concentrados. Los cristales se separan, se lavan y se derriten para que rindan agua pura. El flujo de contaminantes que contiene los metales se puede reciclar al tanque de electrodeposición. Este proceso tiene altos costos de capital y de operación y por ello solamente es adecuado para el tratamiento de muy pequeños volúmenes de agua.

4.5 REGENERACIÓN DEL BAÑO DE ELECTROLÍTICO.

Las soluciones del tanque de electrodeposición acumulan impurezas y se van agotando produciendo así una fuente importante de residuos peligrosos. El baño de electrodeposición se puede regenerar utilizando carbono activado o por reemplazo selectivo.

4.5.1 CARBONO ACTIVADO.

El carbono activado absorbe los productos de la descomposición de los abrillantadores orgánicos, los aditivos poliméricos de foto aislamiento y las impurezas inorgánicas. Se añade peróxido de hidrógeno para oxidar los componentes orgánicos volátiles. El carbono usado a partir de este proceso se vota en un tiradero de desechos nocivos.

4.5.2 REEMPLAZO SELECTIVO.

Este método retira selectivamente una impureza dada. Por ejemplo, en un cincado o niquelado se puede dar una acumulación de cobre. A fin de retirar el cobre, se agrega un panel electrolítico. Se aplica una carga lenta y continua y el cobre se deposita sobre el electrodo. Aunque el baño se tiene que sacar del proceso por lo general por uno o dos días durante esta operación, esta técnica sencilla puede prolongar sustancialmente la vida útil del baño.

CAPITULO V RESIDUOS SÓLIDOS PELIGROSOS. PREVENCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN Y TRATAMIENTO.

Durante el proceso de neutralización en el ciclo de tratamiento de residuos, muchos metales se separarán por precipitación. El flujo de residuos contendrá además otros sólidos en suspensión, tales como grandes moléculas orgánicas, metales pesados en forma de complejos, aceite y grasa. Por ejemplo, se determinó que en un lodo residual proveniente de una operación de electrodeposición de níquel, cromo y cinc contenía los siguientes niveles típicos de contaminantes.

Tabla 5.1 Residuos contenidos en los electrodepósitos de níquel, cromo y cinc. [27]

RESIDUO	PESO (mg/kg)
Aceite y grasa	93000
Níquel	155600
Hierro	84400
Cromo	24620
Zinc	11900
Cobre	7100
Plomo	270
Cadmio	7
otros	623103

5.1 COAGULACIÓN, FLOCULACIÓN Y CLARIFICACIÓN.

Para separar los sólidos, tiene que ocurrir una coagulación o floculación, después de la cual se clarificará el flujo de residuos. Los lodos o sólidos separados representarán tan sólo 0,5 al 3,0 por ciento en peso de las descargas residuales. A fin de reducir la cantidad de agua en el lodo, se tiene que deshidratar el lodo. La Figura 5.1 muestra un diagrama esquemático sencillo de todo el proceso de tratamiento de residuos.

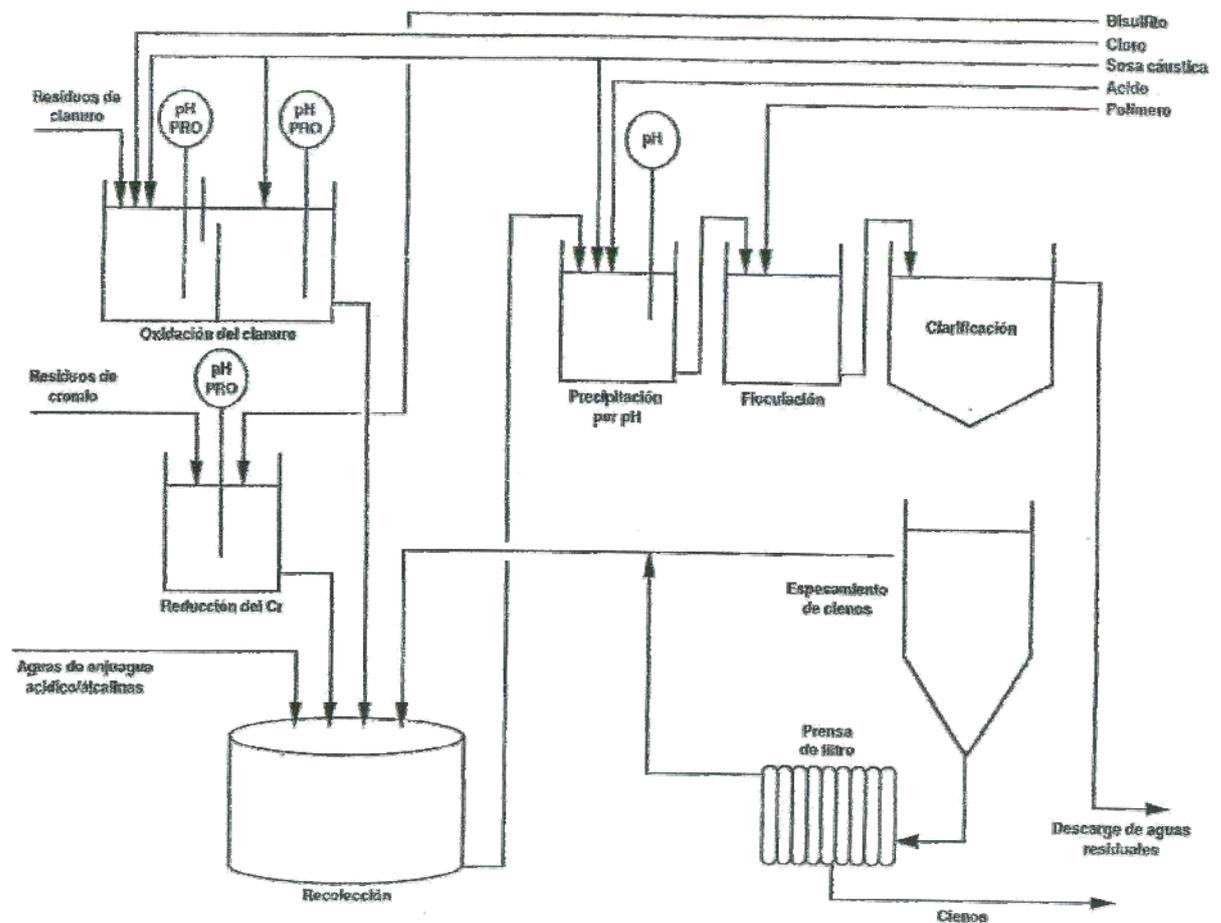


Figura 5.1 Tratamiento de residuos sólidos de una planta de electrodeposición. [39]

5.1.1 COAGULACIÓN.

Existe una diversidad de procesos que se emplean para espesar (concentrar) el lodo. La coagulación es el proceso mediante el cual se mezclan coagulantes con las aguas residuales para crear partículas grandes que se van depositando a través del proceso de floculación. Inicialmente, se añaden coagulantes a las aguas residuales para formar partículas pequeñas con los constituyentes de las aguas residuales. Los coagulantes por lo general son sustancias químicas inorgánicas tales como alumbre, cal o sulfato ferroso.

5.1.2 FLOCULACIÓN.

La floculación ocurre a través del crecimiento de partículas más grandes y más densas que tienen buenas características de sedimentación. Los floculadores son poli-electrolitos orgánicos que se añaden después del proceso de neutralización (es decir, después de la precipitación). Para realizar este procedimiento se requiere una agitación suave del tanque. 68

5.1.3 CLARIFICACIÓN.

El clarificador es una cámara de sedimentación en la cual los sólidos se separan de la solución del flujo de residuos. El flujo de aguas residuales que queda deberá contener sólo entre 5 y 50 mg/1 de sólidos, mientras que el flujo de lodos debe tener entre 0.5 y 3.0 g/1 de sólidos. En la industria se utilizan tres tipos de clarificadores: (1) clarificador rectangular, (2) clarificador circular y (3) clarificador de placas sedimentadoras.

(1) CLARIFICADOR RECTANGULAR.

Las cámaras de sedimentación básicas por lo general son tanques rectangulares como se ilustra en la figura 5.2. El flujo de aguas residuales se alimenta en un extremo del tanque y se rebasa en el otro. Los sólidos se depositan en el fondo de la unidad y se van extrayendo a intervalos regulares, pasándolos a un pozo donde se concentran por medio de un puente limpiador.

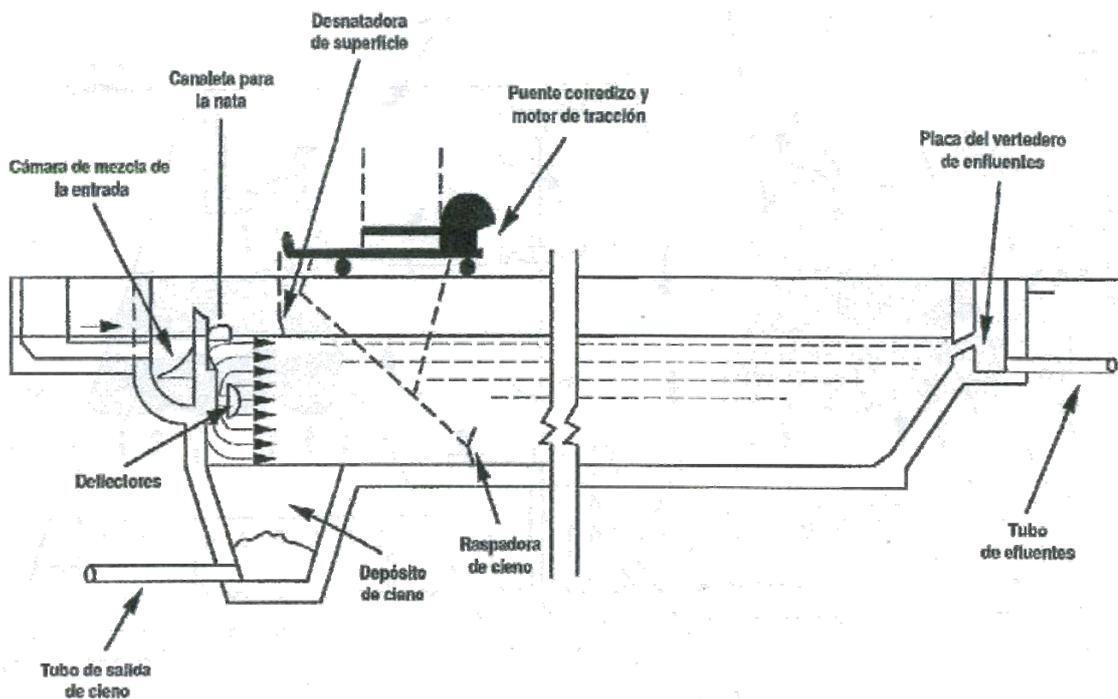


Figura 5.2 Tina clarificadora rectangular. [39]

(2) CLARIFICADORES CIRCULARES.

En el clarificador circular (figura 5.3), la alimentación de entrada se mezcla con una pasta de sólidos que se mantiene dentro de la cámara. Los sólidos nuevos se unen a la pasta y el efluente limpio se extrae del tanque.

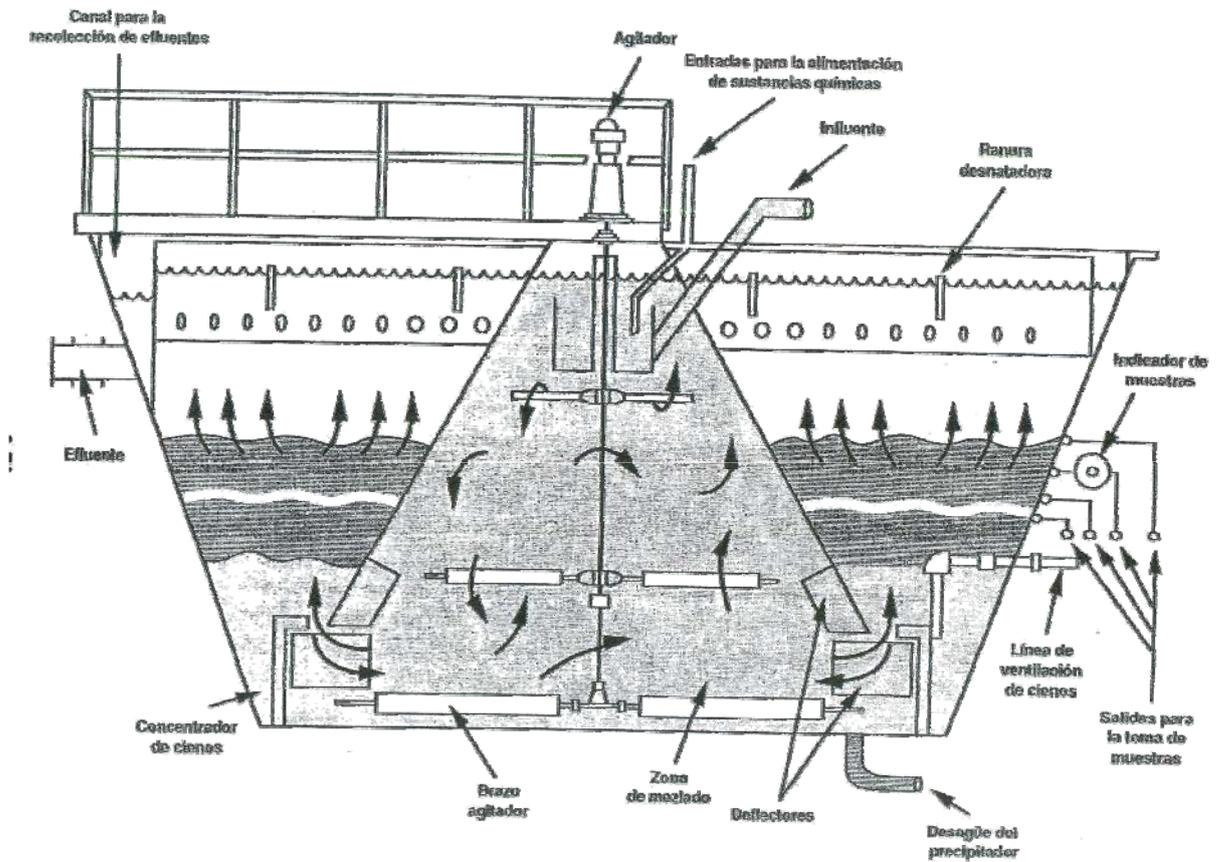


Figura 5.3 Clarificador de sólidos por contacto. Filtración masiva de lodos. [39]

(3) CLARIFICADOR DE PLACAS SEDIMENTADORAS.

El clarificador de placas sedimentadoras está provisto de placas angulares como se ilustra en la figura 5.4. A medida que por gravedad se depositan las partículas sólidas a través de la solución, éstas se golpean contra una de las placas angulares y se deslizan hasta el fondo del tanque, acelerando el ritmo de sedimentación. Se trata de una unidad pequeña más apta para aplicaciones en las cuales hay limitaciones respecto a la disponibilidad de espacio.

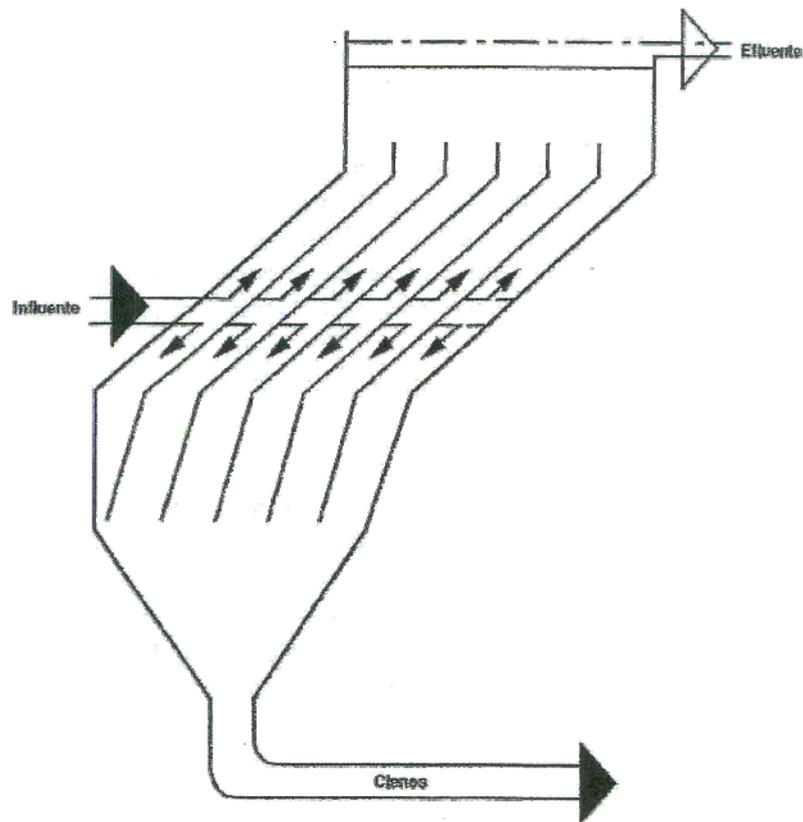


Figura 5.4 Sedimentador de placa inclinada. [39]

5.2 DESHIDRATACIÓN DE LODOS RESIDUALES, ULTRAFILTRACIÓN Y MICROFILTRACIÓN.

5.2.1 DESHIDRATACIÓN DE LODOS RESIDUALES.

Los residuos sólidos provenientes de las operaciones de electrodeposición normalmente se consideran peligrosos por lo que presentan la oportunidad de escapes de metales. Por lo tanto, tiene que disponerse de ellos con cuidado. Se pueden utilizar diversas técnicas de filtrado en la deshidratación de los lodos.

FILTRO PRENSA.

El proceso de filtrado por lo general consiste en una construcción sencilla de platos y marcos. El lodo se alimenta a las cavidades entre los platos (figura 5.5). Cuando las cavidades están llenas, un vástago hidráulico ejerce presión, forzando el filtrado a través del medio filtrador y los puertos en el plato. Cuando el filtrado comienza a concentrarse con los sólidos, se suelta la presión del vástago. La pasta secada cae ya sea sobre una banda transportadora o directamente en una tolva de recolección. El contenido de sólidos fluctúa entre el 20 y el 50 por ciento.

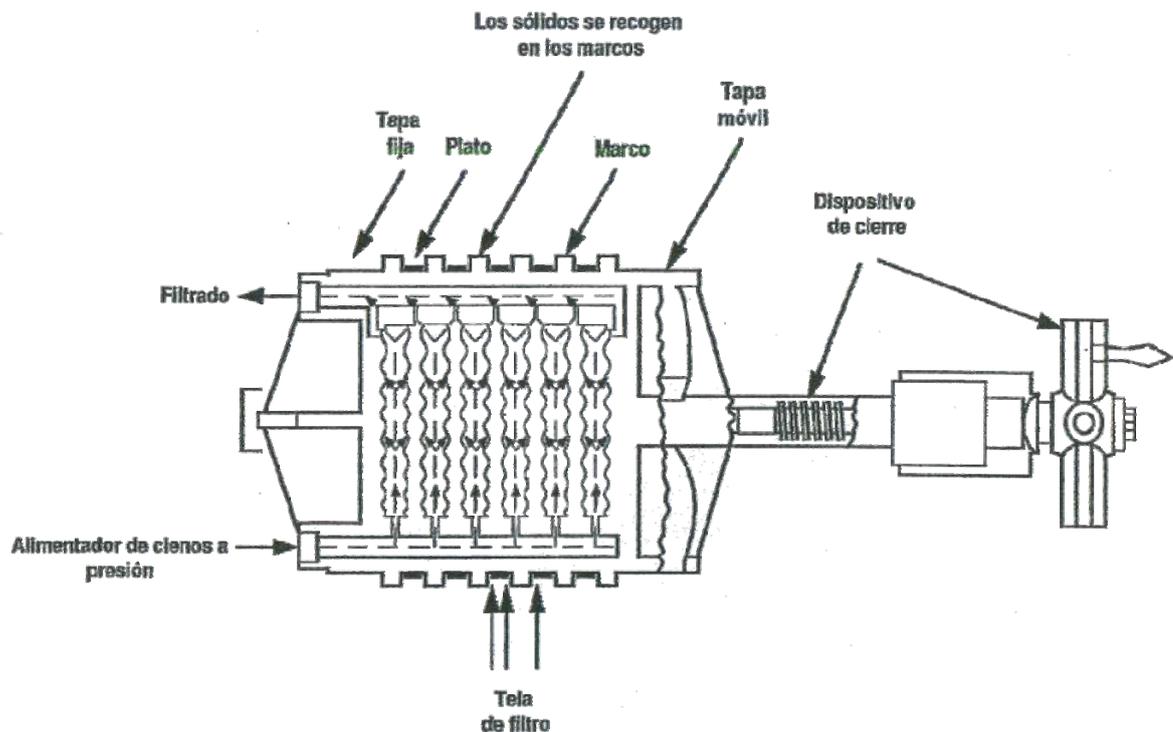


Figura 5.5 Filtro prensa de platos y marcos. [38]

FILTROS DE VACÍO.

El flujo de lodos residuales se coloca en una cuenca que a su vez se coloca sobre un tambor giratorio que consiste en paneles de material filtrante. Se aplica un vacío a los paneles y el cieno se adhiere a la superficie de éstos. El agua y el aire se extraen a través del panel por intermedio del vacío y se descargan a la salida de filtrado. Los sólidos que se han adherido al panel, se descargan a la zona de descarga por medio de la inyección de aire a través del panel. La eficiencia se puede mejorar recubriendo el tambor previamente con tierra la cual actúa a manera de medio filtrante (figura 5.6). Esta técnica es particularmente apta para el tratamiento de lodos diluidos. El contenido de sólidos que queda en la pasta es del 15 al 40 por ciento.

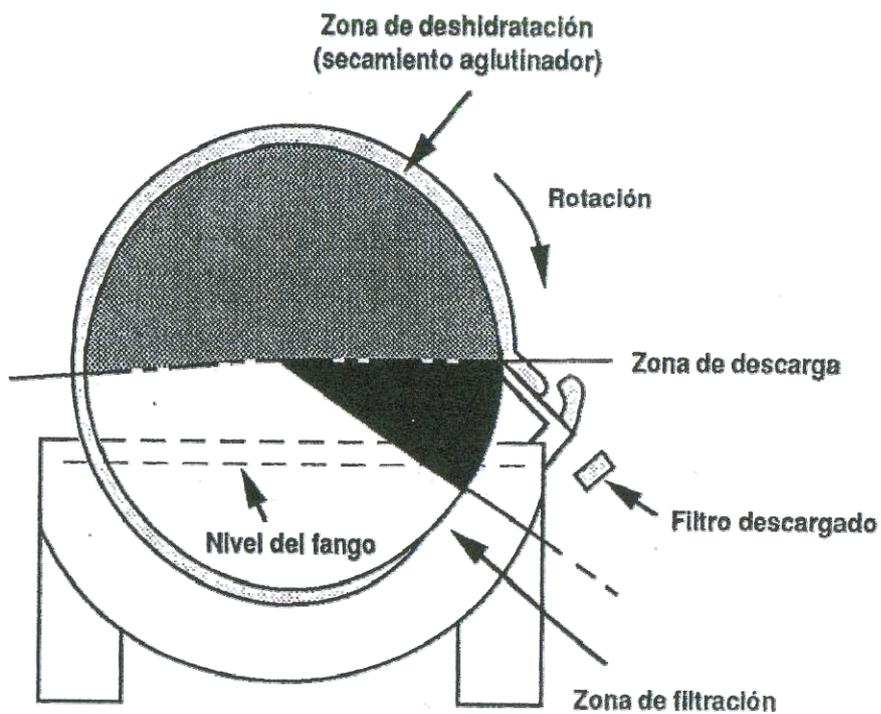


Figura 5.6 Filtro al vacío giratorio. [38]

CENTRÍFUGOS DE CANASTILLA.

El flujo de lodos ingresa en el centrífugo y los sólidos más pesados son rechazados por la pared interior mientras que el líquido clarificado se decanta desde arriba. Cuando la canastilla se llena, los sólidos fangosos comienzan a rebasar desde arriba. En esta etapa, el centrífugo se desacelera y un rastrillo empuja el lodo hacia abajo, soltándolo de las paredes interiores (figura 5.7). Se puede prever un contenido de sólidos del 10 al 25 por ciento.

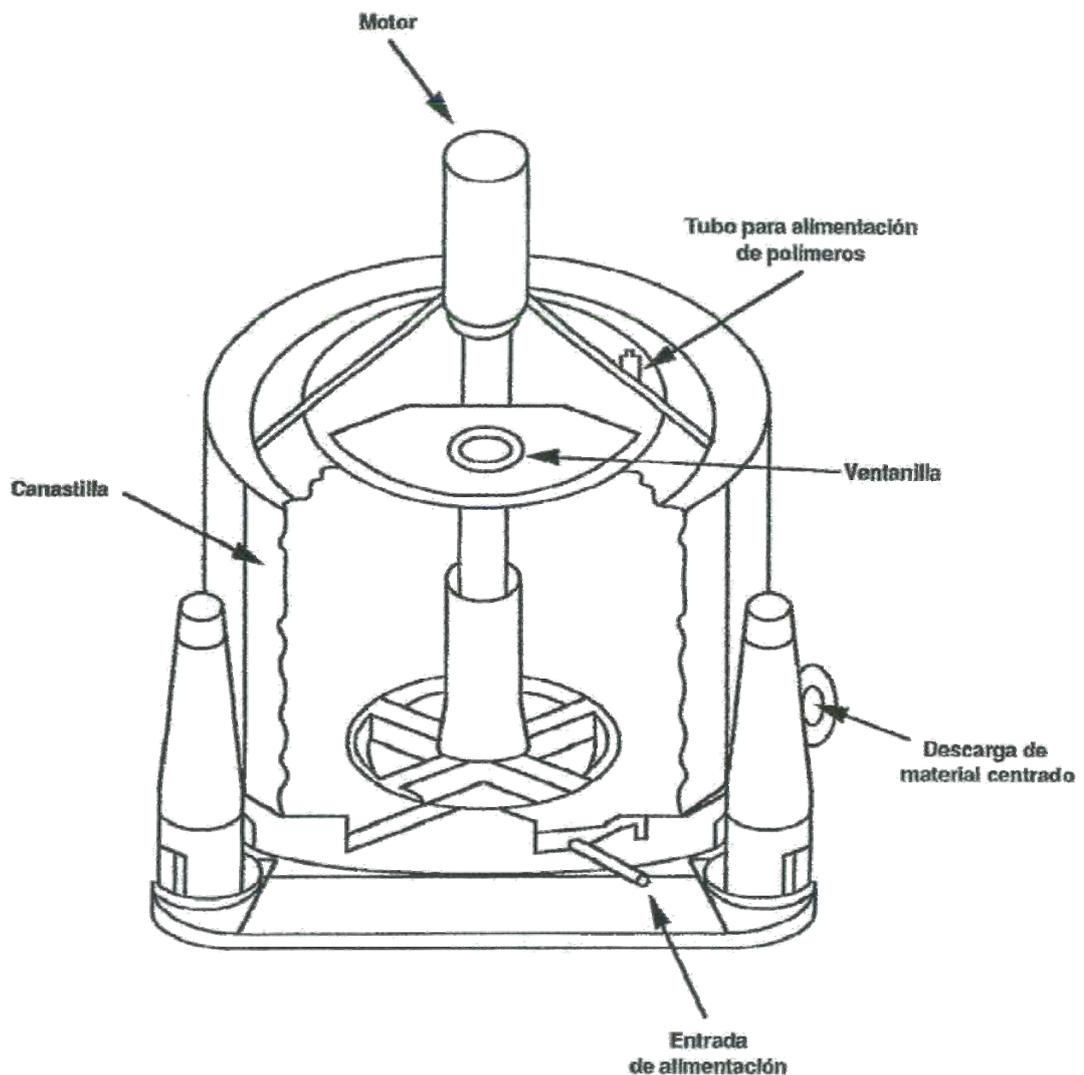


Figura 5.7 Centrifuga de canastilla. [38]

FILTRO DE CORREA DE PRESIÓN.

Este método es ideal para el tratamiento de lodos tratados con resinas. Este tipo de lodos tiende a desplomarse contra el medio filtrante y bloquear el desplazamiento del agua. El filtro de correa está compuesto de una serie de correas, cada una aplicando más compresión para reducir el contenido de agua (figura 5.8). La producción se puede acelerar mediante una aceleración de la velocidad de las correas; sin embargo, se produce una degradación posterior del contenido de sólidos.

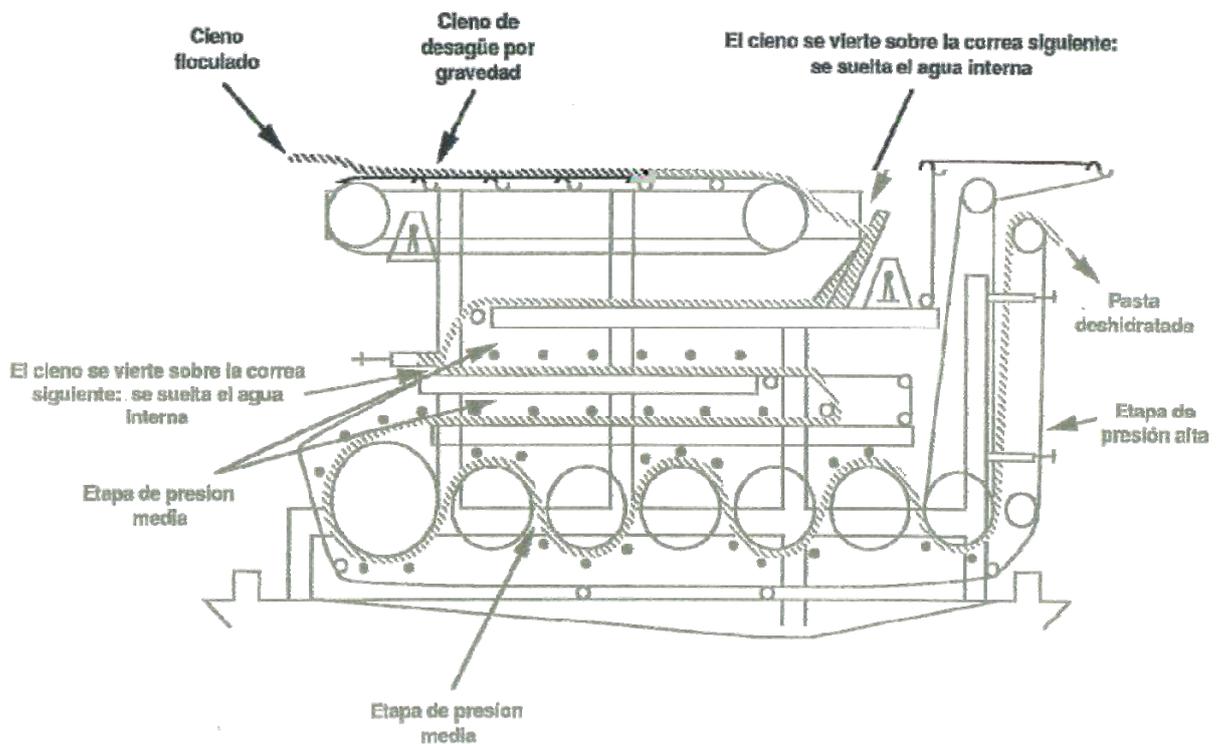


Figura 5.8 Filtro de correa de presión. [38]

5.2.2 ULTRAFILTRACIÓN/MICROFILTRACIÓN.

La ultrafiltración y/o micro filtración es una alternativa a la clarificación y es un medio efectivo para retirar partículas sólidas suspendidas, aceite, grasa, moléculas orgánicas grandes y metales pesados en complejos. El concentrado se pasa sobre una estructura porosa hasta que se alcance el nivel de concentración deseado. Se requiere el flujo turbulento a fin de evitar la acumulación de sólidos en la superficie. Los ultra filtros tienen poros que miden entre 0.001 y 0.1 micrómetros, lo cual es adecuado para precipitados de hidróxidos de metal. Los micro-filtros tienen poros que miden entre 1 y 5 micrómetros.

5.3 ESTABILIZACIÓN Y SOLIDIFICACIÓN.

La pasta final de sólidos tratada por cualquiera de los procesos expuestos se puede someter a más tratamientos. Uno de los métodos de tratamiento adicional consiste en la estabilización o solidificación del residuo como se ilustra en la figura 5.9. Se usa un ligamento para formar una mezcla concreta que sea químicamente estable, que prevenga el escape de contaminantes y que tenga la capacidad de resistir grandes fuerzas sin triturarla.

La estabilización es una reacción química que convierte los residuos inorgánicos en la forma menos soluble y más inerte en términos ecológicos. La solidificación mejora el manejo, disminuye la cantidad de superficie y encapsula el material en un sólido monolítico de alta integridad estructural. Se le añade agua y un ligamento (que característicamente es cemento) a los residuos. El flujo se mezcla, se cura a temperatura ambiente por más de 48 horas y se enfría. Es importante determinar la proporción correcta de ligamento de agua a residuos al comienzo de cada lote para asegurar la integridad de la mezcla de concreto.

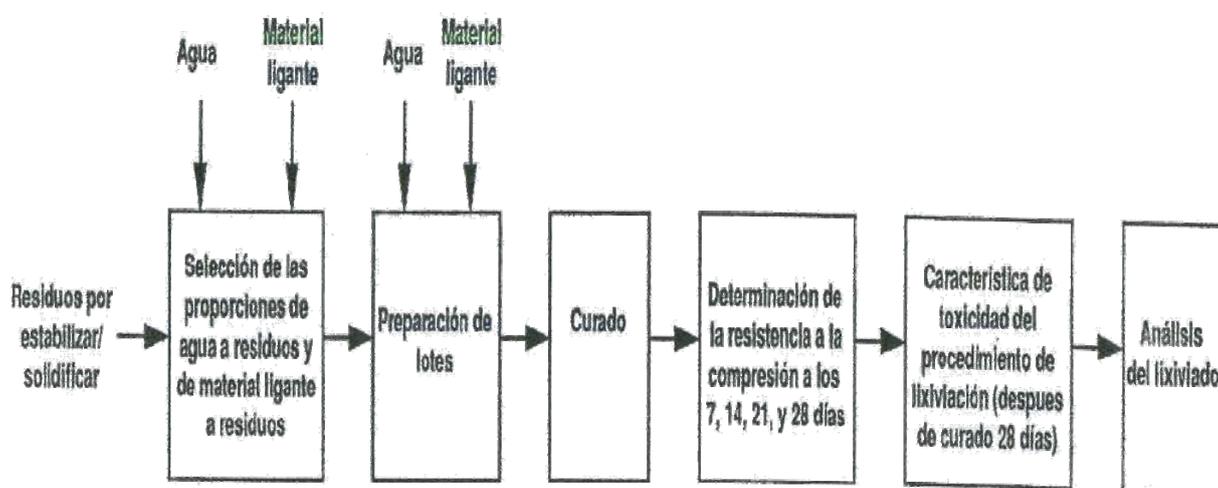


Figura 5.9 Diagrama del flujo del proceso de estabilización/solidificación. [38]

5.4 FIJACIÓN DE METALES EN ESCORIAS.

Los óxidos metálicos se pueden ligar a sílice para formar silicatos (o vidrio). Los componentes se fusionan en un líquido homogéneo y luego se dejan solidificar. Hay que agregar otras sustancias químicas tales como la sosa con el fin de alcanzar la fusión a temperaturas bajas. La escoria que queda se puede triturar y vender en forma de agregado (figura 5.10).

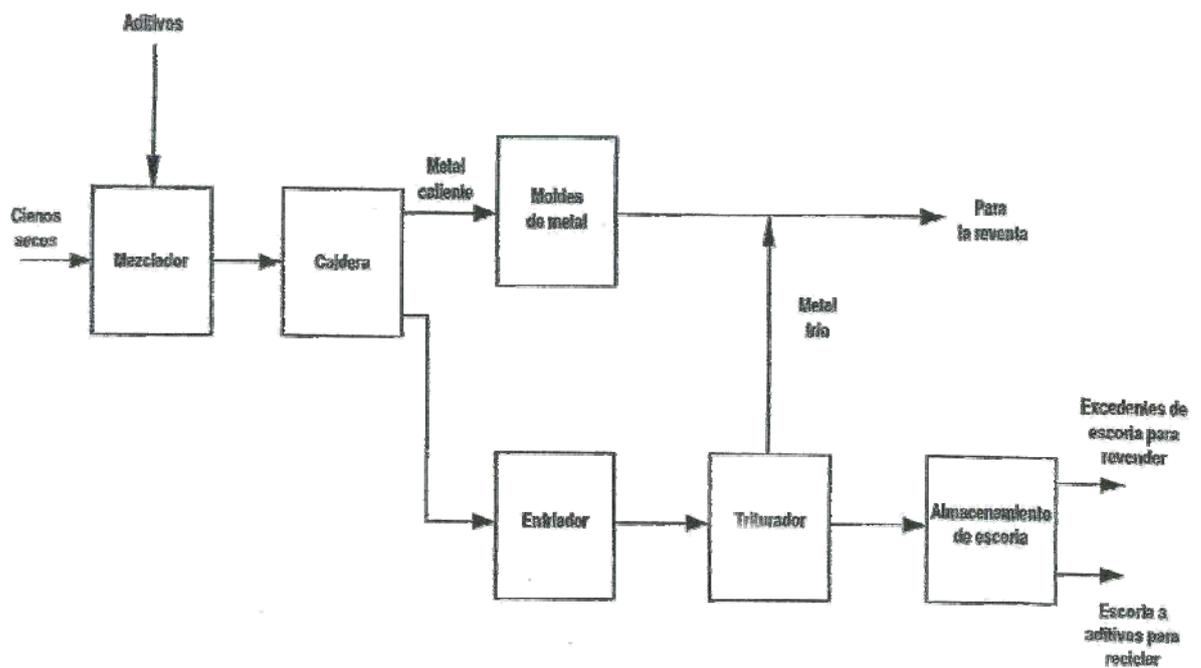


Figura 5.10 Sistema de recuperación de escorias de metales. [39]

CAPITULO VI PROCESOS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES.

Las aguas residuales generadas en la industria de electrodeposición constituyen uno de los desechos industriales inorgánicos de gran poder contaminante por sus características tóxicas y corrosivas. Las características tóxicas se deben a las concentraciones normalmente elevadas de cianuros y metales pesados. Además, la elevada acidez y alcalinidad confieren al desecho un fuerte poder corrosivo.

Las aguas residuales de los baños de desengrase no solo contienen reactivos químicos del propio baño (sales, hidróxido de sodio o potasio, emulsionantes orgánicos y tensoactivos), sino también jabones, producto de la saponificación de las grasas desechadas de la superficie de las piezas que provienen de la operación de pulido; el valor de pH en estas aguas residuales es frecuentemente mayor que 10.

Por el contrario el pH es frecuentemente menor que 2 en los desechos del decapado de las piezas, los cuales contienen ácido sulfúrico, clorhídrico, nítrico o sus sales, así como también una apreciable concentración de metales como resultado de la disolución metálica de las piezas.

Finalmente, las aguas residuales de los procesos de electrodeposición contienen sales metálicas, ácidos, álcalis y varios otros compuestos empleados en el control del baño. Los revestimientos metálicos incluyen principalmente el aluminio, cromo, níquel, plata, cinc, además de sodio, calcio, hierro, e hidrógeno; y aniones como: cianuros, nitratos, sulfatos, sulfitos, sulfonatos, carbonatos, fosfatos, fluoruros, cloruros, tartratos, y oxidrilos.

6.1 REDUCCIÓN DEL CROMO HEXAVALENTE.

El cromo hexavalente es uno de los contaminantes de mayor toxicidad biológica para el ser humano, debido a que afecta las funciones biológicas, principalmente el crecimiento; Los máximos límites permitidos en los desagües son de 0.5 ppm como promedio mensual y de 0.75 ppm en promedio diario para el cromo hexavalente.¹ Los niveles máximos permisibles de exposición de cromo trivalente son de 0.5 ppt y para el cromo hexavalente varían entre 0.01 y 0.05 ppt.² Cuando en el medio ambiente están presentes niveles bajos de cromo, el Cr (III) aparentemente juega un rol esencial en el metabolismo de plantas y animales, mientras que el cromo (VI) es directamente tóxico a bacterias como plantas y animales, además de ser muy

¹ SECRETARIA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES (SEMARNAT), NOM-002-SEMARNAT-1996 Que Establece los Límites Máximos Permisibles Contaminantes en las Descargas de Aguas Residuales a los Sistemas de Alcantarillado Urbano y Municipal”, México D.F. 1996 [11]

² SECRETARIA DE TRABAJO Y PREVISION SOCIAL (STPS), “NOM-010-STPS-1999 Condiciones de Seguridad e Higiene en los Centros de Trabajo donde se Produzcan, Almacenen o Manejen Sustancias Químicas Capaces de Generar Contaminación en el Medio Ambiente Laboral”, México D.F. 1999 [8]

móvil y migrar a distancias considerables de su fuente. Es por esto que se debe eliminar o reducir el cromo hexavalente presente en las aguas residuales de la industria de electrodeposición. La reducción del cromo hexavalente a cromo trivalente se puede llevar a cabo por tres métodos: (1) reducción por anhídrido sulfúrico, (2) reducción por sulfato ferroso y (3) reducción con ánodos de hierro.

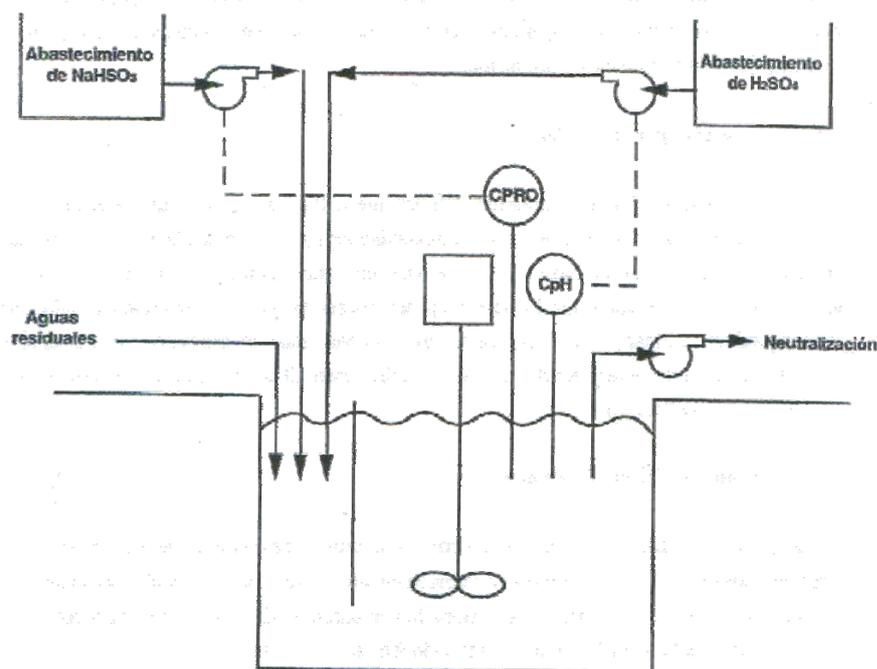


Figura 6.1. Equipo de tratamiento para la reducción de cromo. [37]

6.1.1 REDUCCIÓN POR ANHÍDRIDO SULFÚRICO.

Para poder retirar el cromo del flujo de residuos, se tiene que precipitar el hidróxido insoluble. Para lograr esto, primero se tiene que reducir todo cromo hexavalente presente en los residuos a su estado trivalente. Se usa anhídrido sulfúrico o bisulfito sódico como agente reductor. En algunos casos pueden utilizarse residuos industriales como agentes reductores; estos incluyen dióxido de azufre de gases de combustión, soluciones de sulfitos utilizados en el lavado de gases, limaduras de hierro y rebabas de bronce o aluminio. El pH se debe mantener bajo a fin de optimizar el potencial de reducción por oxidación (PRO), lo cual se logra mediante la adición de ácido sulfúrico. Luego se aumenta el pH para precipitar el hidróxido. El cromo hexavalente se reduce a menos de 0.05 mg/L. Esta es la técnica más conveniente para reducir el cromo, puesto que reduce la cantidad de lodo formado, no obstante este proceso aumenta en volumen de sólidos producidos.

6.1.2 REDUCCIÓN POR SULFATO FERROSO.

El proceso es muy similar al de anhídrido sulfúrico, salvo que se añade sulfato ferroso en lugar de bisulfito sódico. Las condiciones pueden ser acidas o alcalinas. La ventaja de utilizar sulfato ferroso es que éste es un subproducto natural del decapado del acero y, como tal, es fácil de conseguir. La desventaja del proceso es que la precipitación de hidróxido ferroso produce cantidades adicionales de cienos. Las condiciones alcalinas no requieren el paso de neutralización que se requiere después de la acidificación. El cromo hexavalente residual se reduce a menos de 0.05 mg/l.

6.1.3 ÁNODOS DE HIERRO.

En este proceso se utiliza un electrodo de hierro consumible. Una corriente eléctrica genera iones ferrosos que reducen el cromo a su forma trivalente. La reacción se efectúa con un pH neutro. Se trata de una tecnología poco costosa. Sin embargo, produce un aumento del volumen de sólidos debido a la incorporación del hidróxido ferroso al proceso.

6.2 OXIDACIÓN DE CIANUROS.

Las aguas residuales provenientes de los procesos de electrodeposición generalmente contienen cierta cantidad de cianuros; siendo el cianuro de sodio, cianuro de potasio, cianuro de plata y cianuro de cinc los más usuales. El cianuro causa un efecto letal al ser inhalado o por ingestión; las concentraciones letales por inhalación son de 150 ppm en un lapso de 30 a 60 minutos, y en concentraciones de 500 ppm en pocos minutos; la dosis letal por ingestión es de 2 a 5 mg/Kg de peso corpóreo. El efecto letal aumenta con la disminución del pH, al aumentar un rango de 10° C la temperatura, y con la disminución de la cantidad de oxígeno disuelto.

Es por esto que se deben disminuir los residuos de cianuro en las aguas residuales; esto es logrado al efectuar una oxidación de cianuros, la cual se puede realizar por diferentes métodos: (1) cloración alcalina, (2) oxidación electrolítica, (3) oxidación con luz ultravioleta, (4) oxidación con aire húmedo, (5) oxidación técnica y (6) oxidación con ozono.

6.2.1 CLORACIÓN ALCALINA.

Este proceso de dos etapas (figura 6.2) que tiene por objeto reducir el cianuro en el flujo de residuos funciona de la siguiente manera:

Etapas 1.

Se agrega hipoclorito de sodio o gas cloro. El gas cloro es menos costoso pero requiere un manejo cuidadoso. El pH se mantiene en 10 o más. En esta reacción, el cianuro se convierte a su forma de cianato en tan sólo dos minutos.

Etapas 2.

Se agrega hipoclorito de sodio a un pH de 8.0 a 8.5 con un tiempo de residencia de entre 30 y 60 minutos. El cianato forma gas nitrógeno y el carbonato.

La concentración de cianuro en el flujo de residuos se reduce a menos de 1 mg/l. Para controlar la reacción debidamente, es importante reconocer el punto final de la reacción de cianuro a cianato y por lo tanto se requiere un sistema confiable de control del potencial de reducción por oxidación. Se requiere agitación continua para evitar que los cianuros sólidos se precipiten. El proceso no puede oxidar complejos cianúricos estables (p. ej., ferrocianuros) los cuales se deben separar previamente.

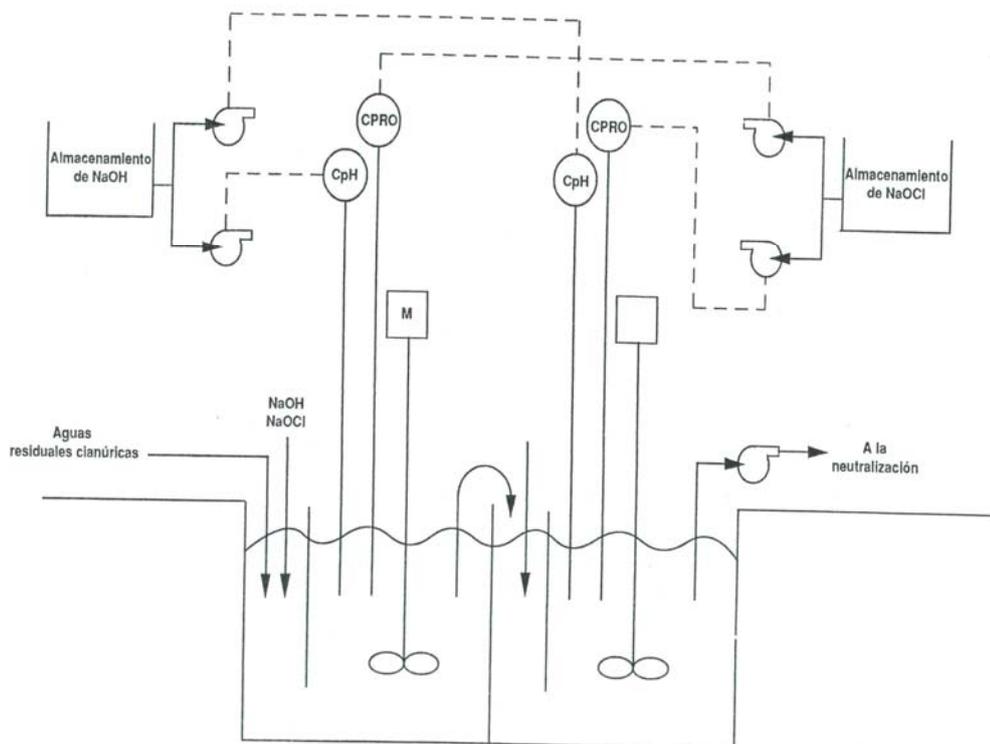


Figura 6.2. Sistema para la oxidación de cianuro en dos etapas. [33]

6.2.2 OXIDACIÓN ELECTROLÍTICA.

Este proceso es adecuado para utilizar en procesos con niveles altos de residuos de cianuro; por ejemplo al disponer de las tinas o tanques de la solución electrolítica que hayan quedado fuera de servicio. Una solución de 20,000 mg/l se puede reducir en un 99.99 por ciento a 0.5 mg/l. El flujo de residuos de cianuro se somete a varios días de electrólisis a 93°C (200°F). El cianuro se descompone por vía del cianato en anhídrido carbónico y amoníaco. La reacción disminuye su velocidad a medida que se agota el electrolito y a medida que se reduce el flujo de la corriente por la formación de escamas en el ánodo.

6.2.3 OXIDACIÓN CON LUZ UV.

Este proceso por lo general se emplea en residuos acuosos que contienen una proporción alta de componentes oxidables (p. ej., el último paso de tratamiento de un flujo de residuos). También es adecuado para cianuros en complejo. El flujo de cianuro se mezcla con ozono y entra en una cámara de reacción. El flujo pasa por varias lámparas de luz UV donde la radiación ultravioleta aumenta la oxidación del cianuro en nitrógeno e hidrogenocarbonato. La tasa de destrucción se puede mejorar aumentando la temperatura a 65°C (150°F), aumentando la concentración de ozono e introducción un ión de metal catalizador, tal como cobre.

6.2.4 OXIDACIÓN DE AIRE HÚMEDO.

Este proceso es adecuado para flujos de residuos con concentraciones mayores del 1%, las cuales se pueden reducir a menos de 1 mg/l, una tasa de destrucción de cianuro de más del 99%. Las aguas residuales se combinan con oxígeno a temperaturas y presiones de aproximadamente 326°C (620°F) y 2.2 millones de kg/m² (3000 psi) respectivamente. Basta una concentración de demanda de oxígeno químico de alimentación del 2% para hacer que la temperatura suba y se liberen los componentes volátiles. La presión elevada aumenta la solubilidad del oxígeno y las temperaturas altas fomentan la oxidación. El flujo de aguas residuales/oxígeno ingresa al reactor donde se oxida en iones de carbonato y amonio. El licor oxidado prosigue a la neutralización y a la precipitación de metales.

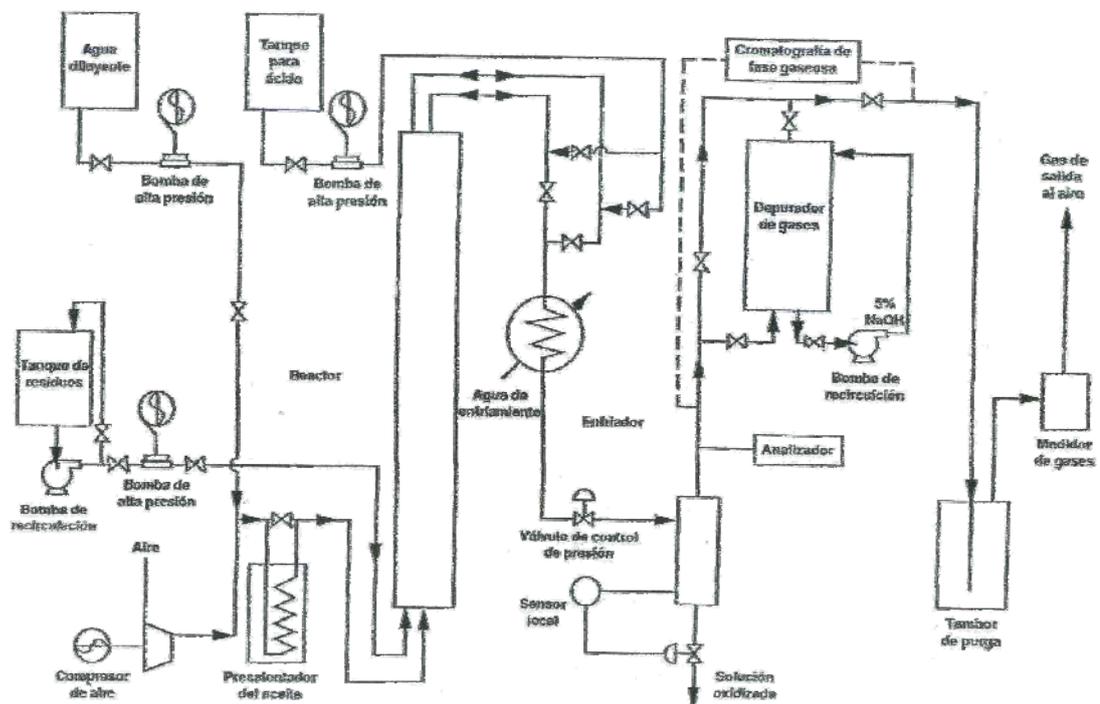


Figura 6.3. Diagrama esquemático del proceso de oxidación por aire húmedo. [35]

6.2.5 OXIDACIÓN TÉRMICA.

El proceso de oxidación térmica utiliza un reactor calentado para destruir los cianuros por descomposición térmica. Este proceso es ideal para usar cuando las concentraciones de cianuro son altas (p. ej., baños agotados, limpiadores, separadores y agua de enjuague concentrada).

6.2.6 OXIDACIÓN DE OZONO.

Este proceso representa una alternativa a la cloración alcalina de cianuros. En este proceso, las aguas residuales se vierten dentro de un filtro de vacío giratorio para constituir una nube fina. Las partículas resultantes tienen una mayor superficie para entrar en contacto con el gas de ozono. Cuando las gotas de aguas residuales más pequeñas se exponen al ozono, se oxida el CN_2 contenido de cianuro de aguas residuales.

6.3 PRECIPITACIÓN DE METALES.

Algunos metales juegan un papel importante en la vida de muchos organismos, no obstante que algunos metales son esenciales para la vida, un exceso de estos puede ser una amenaza para la salud humana y para el medio ambiente. En las aguas residuales provenientes de electrodeposición se encuentran diversos residuos metálicos, los cuales son reducidos al realizar una precipitación de los mismos, existen diversas técnicas de precipitación metálica, como son: (1) precipitación de hidróxido, (2) Borohidruro de sodio y (3) precipitación de sulfuro.

6.3.1 PRECIPITACIÓN DE HIDRÓXIDO.

Después de segregado y reducido el flujo de cromo y segregado y oxidado el flujo de cianuro, todos los flujos se recogen y neutralizan, en cuya etapa se precipitan los metales y se separan los residuos sólidos.

La cal (hidróxido de calcio) o el hidróxido de sodio se pueden utilizar para la precipitación de metales. Cada uno de estos agentes neutralizantes (cal o hidróxido de sodio) tiene sus propias ventajas, como se detalla a continuación. Es recomendable un flóculo más denso debido a que reduce los requisitos de deshidratación de lodos. La precipitación se logra mediante el control del nivel de pH a fin de minimizar la solubilidad de los metales presentes. Se puede utilizar un neutralizador de una o dos etapas. El de una etapa implica la adición de tanto ácido como base al mismo tanque. La neutralización de dos etapas se utiliza para casos de mayor variación en la demanda de reactivo.

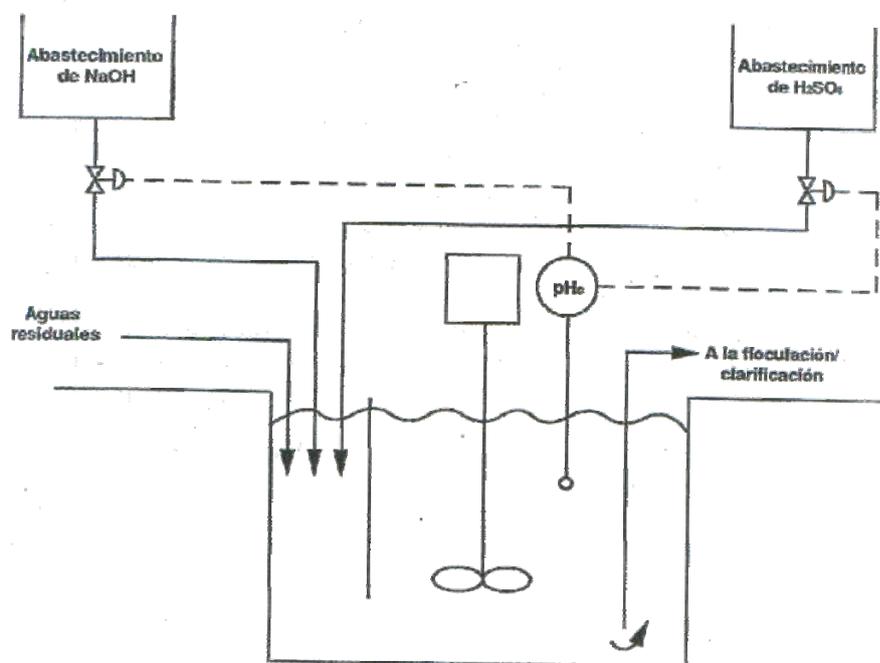


Figura 6.4. Neutralizador de etapa única. [33]

6.3.2 BOROHI DRURO DE SODIO.

El borohidru ro de sodio es un agente reductor fuerte, con capacidad para precipitar iones metálicos. Se puede lograr una reducción del 95% del total de metales a partir de un flujo de residuos complejos. También produce un volumen bajo de sólidos, posibilitando la reclamación de los metales precipitados. Sin embargo, los costos de operación y capital son más altos que para la precipitación convencional de hidróxidos.

6.3.3 PRECIPITACIÓN DE SULFURO.

En este proceso, se precipitan los sulfuros en lugar de los hidróxidos. Se puede utilizar tanto sulfuro sódico como sulfuro ferroso aunque este método es costoso y produce volúmenes adicionales de sólidos. La principal ventaja que conlleva este método es que se pueden retirar los quelatos de metal. Los iones metálicos forman quelatos con otros compuestos presentes en el flujo de residuos, tales como amoníaco, fosfatos y tartratos. Los quelatos son solubles bajo condiciones alcalinas y, como tales, no se separarán por precipitación bajo el tratamiento de hidróxidos.

**CAPÍTULO VII. TRATAMIENTO DE RESIDUOS PARA LOS ELECTRODEPÓSITOS
DE ANODIZADO, CROMADO, CINCADO, NIQUELADO Y PLATEADO.**

7.1 PROCESO DE ANODIZADO.

El anodizado es un recubrimiento electrolítico en donde el aluminio es utilizado como ánodo (como se vio en el Capítulo II). El proceso de anodizado comienza después de sumergir las piezas en un desengrase a una temperatura de 80 – 90 °C, posteriormente se realiza un decapado manteniendo un intervalo de temperatura igual a la etapa de limpieza, y finalmente se hace el recubrimiento electrolítico provisto de una solución de ácido sulfúrico, de esta manera se produce el óxido de aluminio o alúmina. Es importante someter a un enjuague con agua des-ionizada las piezas una vez que hayan concluido las etapas de pre-tratamiento y la electrodeposición, con el fin de eliminar cualquier residuo o impureza; el proceso de anodizado se observa detalladamente en la figura 2.2. Para que el proceso sea satisfactorio se requiere de diferentes soluciones químicas utilizadas en las diferentes etapas del anodizado las cuales se resumen en la tabla 7.1

Tabla 7.1 Soluciones químicas utilizadas en el proceso de anodizado. [42]

DESENGRASE	DECAPADO	ANODIZADO
Fosfato trisódico Metasilicato de sodio Hidróxido de sodio	Fosfato trisódico	Ácido sulfúrico Cloruro de sodio Aluminio

Para que el recubrimiento electrolítico de aluminio se efectuó se deben cumplir las siguientes condiciones de operación.

- ✓ Temperatura = 22°C – 24 °C
- ✓ Voltaje = 12 V durante 20 min
- ✓ La corriente no debe pasar de 1.75 A / 10 lt del electrolito
- ✓ Densidad de corriente = 2 A / dm²
- ✓ Cátodo de plomo, pueden ser placas de plomo o bien utilizar el forro de plomo del tanque
- ✓ La tina debe de ser de acero forjado de plomo, con buena ventilación o equipada con un extractor para evacuar los humos
- ✓ La agitación por medio de aire es necesaria

Los principales residuos que se generan durante este proceso, incluyen lodos concentrados del mantenimiento de los baños, enjuagues contaminados por arrastres, emisión de vapores tóxicos y lodos del tratamiento del agua residual. Adicionalmente se presentan altos consumos de materias primas, especialmente en los decapados alcalinos y baños de anodizado.

7.1.1 RECUPERACIÓN DE HIDRÓXIDO DE SODIO.

Teniendo en cuenta que en los decapados alcalinos generalmente se emplean altas concentraciones de hidróxido de sodio, de modo que al salir del baño el líquido queda adherido a las piezas como una película más o menos espesa y la concentración de aluminio en el baño de decapado se controla a cierto nivel y, cuando su concentración aumenta, también lo hace la viscosidad en el baño y, por consiguiente, el arrastre de la solución. Para la recuperación de hidróxido de sodio se efectúa un proceso de intercambio iónico.

INTERCAMBIO IÓNICO.

Esta técnica de separación se realiza utilizando un filtro de arena para evitar el paso de sólidos a la resina, y luego se usa una resina catiónica para la retención de la sosa cáustica. Como se puede observar en la figura 7.1.

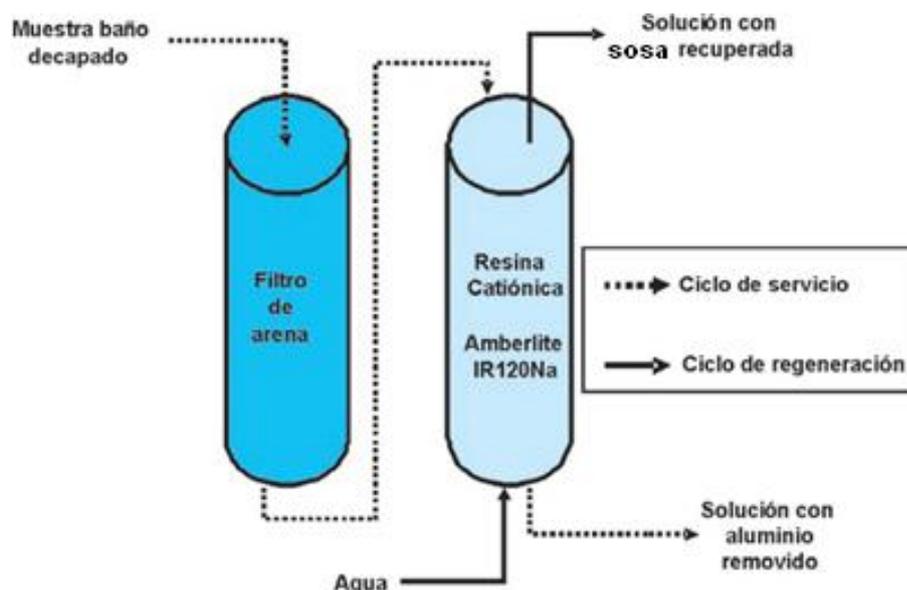


Figura 7.1 Secuencia para la recuperación de sosa cáustica en el baño de decapado mediante intercambio iónico. [45]

7.1.2 RECUPERACIÓN DE ALUMINIO.

La recuperación de aluminio se puede hacer mediante cristalización o precipitación de los baños de decapado alcalinos y otros enjuagues del proceso de anodizado.

CRISTALIZACIÓN.

Con este sistema se busca la remoción continua de aluminio disuelto de la solución de sosa cáustica del baño o de los enjuagues de decapado. El aluminio en el cristalizador es convertido en cristales de alúmina, que son susceptibles de comercialización, y la soda recuperada puede reincorporarse al baño.

PRECIPITACION.

El sistema propuesto consiste en el tratamiento del baño de decapado agotado con un reactivo alcalino ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), para eliminar el aluminio presente por precipitación en forma de aluminato insoluble, y recuperar la solución de sosa para su reutilización en el baño de decapado. De acuerdo con otros autores, el sistema elimina un 90% del aluminio y recupera una solución alcalina con el 50% de la sosa del baño inicial. Para obtener un rendimiento óptimo, es necesario que se eliminen de la formulación inicial del baño de decapado los reactivos acomplejantes del aluminio. Adicionalmente, por medio de este proceso se reduce a la mitad la cantidad de lodos que deben gestionarse externamente, lo que supone un ahorro económico adicional.

7.1.3 RECUPERACIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO.

El aluminio se acumula gradualmente en el baño de anodizado y eventualmente es necesario reemplazar la solución o reponer ácido nuevo al baño. Mediante este sistema se remueve constantemente el aluminio disuelto en el baño.

La sorción ácida se usa principalmente para recuperar ácidos mediante la remoción de contaminantes metálicos disueltos (iones) de baños ácidos, como el caso del aluminio en el baño de anodizado. La resina en la columna de intercambio permite que pasen los cationes contaminantes, pero retiene el ácido (proceso de sorción). Cuando la resina es regenerada con agua, se recupera el ácido diluido menos los iones metálicos (proceso de desorción).

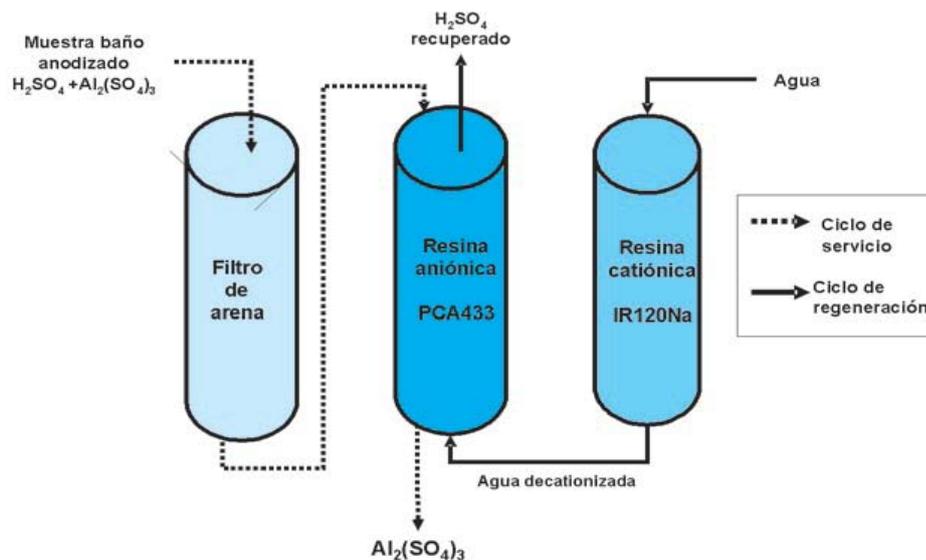


Figura 7.2. Recuperación de ácido sulfúrico en el baño de anodizado. [45]

En la figura 7.2 se observa que durante el ciclo de servicio la resina retiene los sulfatos que componen la molécula del ácido, dejando pasar la sal metálica (sulfato de aluminio). En el ciclo de regeneración con agua, se obtiene una solución concentrada de H₂SO₄ con bajos contenidos de aluminio, la cual se reintroduce nuevamente en el baño de anodizado. De acuerdo con los fabricantes de la resina, la regeneración se realiza con agua para lograr la desorción del ácido.

7.2 PROCESO DE CINCADO.

El cincado es un recubrimiento metálico de cinc elaborado para proteger a los metales base de corrosión y oxidación; sin embargo el proceso tradicionalmente utilizado implica manejar una alta concentración de cianuros, no obstante el cincado cianurado se puede sustituir por un cincado ácido a base de potasio o amonio o un cincado alcalino; siendo el primero el más usual ya que en este proceso no se emplean compuestos cianurados, debido a esto se simplifica el tratamiento de los baños electrolíticos y aumenta la eficacia con una baja densidad de corriente. En la figura 2.5 se ilustra el proceso de cincado Las soluciones químicas utilizadas en el cincado se resumen en la tabla 7.2.

Tabla 7.2 Soluciones químicas utilizadas en el proceso de cincado. [42]

DESENGRASE	DECAPADO	CINCADO ÁCIDO	CINCADO ALCALINO	PASIVADO
Carbonato de sodio Fosfato trisódico Agente humectante	Ácido crómico Sulfato de sodio	Cianuro de potasio Sosa caústica Oxido de cinc	Cianuro de sodio Sosa caústica Oxido de cinc Molibdato de sodio Tiourea	Bicromato de sodio Ácido sulfúrico

Si se desea darle un mejor acabado al cincado se debe agregar ácido nítrico al 2% y sumergir de 15 a 20 segundos después de la electrodeposición y el enjuague.

El cincado ácido se debe efectuar bajo las siguientes condiciones:

- ✓ Temperatura = 30°C – 40 °C.
- ✓ Densidad de corriente = 1- 2 A / dm².
- ✓ Voltaje = 3 – 4 V.
- ✓ Se debe mantener el pH cerca de 13.5
- ✓ Ánodos de cinc puro
- ✓ Tina de acero

El cincado alcalino se debe efectuar bajo las siguientes condiciones:

- ✓ Temperatura = 60°C.
- ✓ Densidad de corriente = 1.5 A / dm².
- ✓ Los ánodos deben ser de cinc puro, libres de plomo
- ✓ Tina de acero

7.2.1 OXIDACIÓN DE CIANUROS.

Como ya se mencionó es necesario reemplazar los cianuros formados por otras soluciones, a pesar de esto quedan ciertos niveles de cianuro presentes en las aguas residuales. Para eliminar el cianuro hay que realizar una oxidación del mismo, tal y como ha sido descrito en el Capítulo VI, correspondiente al tratamiento de aguas residuales. Cabe mencionar que el método más efectivo para llevar a cabo este proceso es la cloración alcalina.

7.2.2 ELIMINACIÓN DE CINCO DE LOS BAÑOS DE DECAPADO.

Normalmente las piezas a las que se les va a someter a un proceso de cincado son de hierro o acero al carbón por lo que en el decapado se disuelve hierro como Fe^{2+} , también hay otras piezas que proceden de cincados deteriorados que se reprocesan, algunas de estas piezas pueden contener cantidades apreciables de cinc que también se re-disuelve y otro tipo de metales, aunque a nivel de trazas.

La utilización de tecnologías de tratamiento que permitan valorizar total o parcialmente estos baños son combinando las técnicas de extracción líquido – líquido y electrólisis, con técnicas tales como intercambio iónico y electrodiálisis. Este proceso se observa en la figura 7.3 que ilustra el esquema del proceso de tratamiento de los baños de decapado agotados.

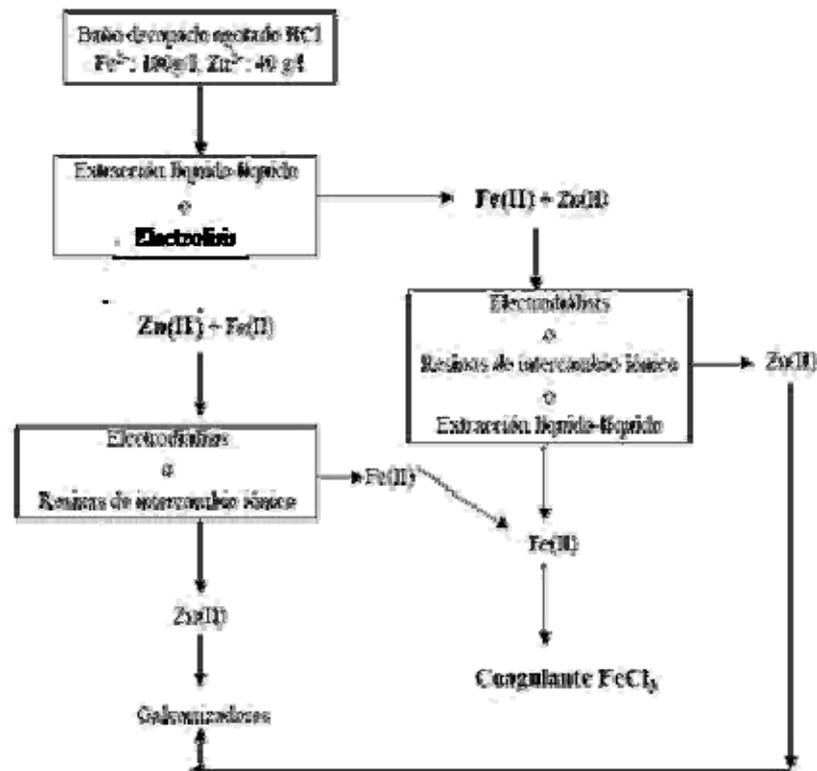


Figura 7.3 Esquema del proceso de tratamiento de los baños de decapado agotados. [46]

EXTACCION LÍQUIDO – LÍQUIDO.

El proceso de extracción líquido – líquido permite la separación del cloruro de cinc del cloruro de hierro. Este proceso consiste en la extracción del cloruro de cinc del baño de decapado utilizando extractantes orgánicos adecuados tales como tri-n-octilamina, mezclas de keroseno/isodecanol, etc.

INTERCAMBIO IONICO.

Las resinas de intercambio iónico permitirán eliminar el cinc de la disolución de cloruro ferroso hasta niveles inferiores a 50 ppm. El cinc en esta disolución está formando cloro complejos aniónicos relativamente estables ($ZnCl_3^-$ y $ZnCl_4^{2-}$) y no como Zn^{2+} , por lo que hay que seleccionar una resina aniónica fuertemente básica que sea capaz de retener dichos complejos y que soporte esos medios tan ácidos.

ELECTRÓLISIS.

La aplicación del proceso de electrólisis permite la eliminación de metales pesados de baños agotados de decapado vía electrodeposición. En este proceso los iones cinc son depositados sobre la superficie del cátodo en un elevado porcentaje mediante la aplicación de un potencial constante, obteniéndose de esta manera una disolución de cloruro ferroso con una pequeña concentración de cinc, que deberá ser eliminado hasta unas concentraciones inferiores a 50 ppm para que la disolución de cloruro ferroso sea oxidada a cloruro férrico y pueda ser utilizado como coagulante.

7.2.3 ELIMINACIÓN DE CINCO.

El cinc normalmente está presente en forma de residuos complejantes formados por distintos sulfuros; para separar estos compuestos se requiere de una precipitación y posteriormente se eliminara el cinc mediante una columna de intercambio iónico.

PRECIPITACIÓN.

Los sulfuros alcalinos originan diversos sulfuros metálicos coloreados que generalmente son muy insolubles, entre ellos se encuentran los sulfuros de cinc. Existe diversos reactivos que pueden aportar el anión precipitante en solución, entre los más utilizados se encuentran el sulfuro de hidrogeno, los sulfuros alcalinos, el sulfuro amónico y el poli-sulfuro de amonio.

En medio ácido el ión sulfuro puede ser oxidado a azufre elemental y/o sulfato ácido dependiendo del agente oxidante y en medio neutro o alcalino el ión sulfuro es oxidado únicamente a sulfato. Las oxidaciones del ión sulfuro pueden llevarse a cabo mediante el empleo de agentes oxidantes como el agua regia, el ácido nítrico o inclusive iones metálicos que simultáneamente dan lugar a reacciones de precipitación

INTERCAMBIO IÓNICO

La técnica de intercambio iónico es un proceso de separación de gran versatilidad con un amplio campo de aplicaciones en la industria de tratamiento de superficies. Su principal área de aplicación es el reciclaje de las aguas de los enjuagues, reteniendo sus contaminantes en

las resinas de intercambio, concentrándolos finalmente en el proceso de regeneración; no obstante no se puede considerar una técnica de tratamiento final sin antes destoxificar ni precipitar compuesto alguno. Su eficacia es óptima cuando la concentración de los iones es baja y la carga contaminante por unidad de tiempo es así mismo reducida.

Por ello habrá que plantearse el objeto de emplear el intercambio iónico como sistemas de concentración de metales en aguas de elevada carga contaminante. Teniendo en cuenta que el tratamiento de la carga contaminante previamente concentrada por intercambio iónico no es ventajosa económicamente al consumirse una importante cantidad de ácido o base para la regeneración de resinas y proceder posteriormente a la destoxificación y neutralización de sustancias peligrosas.

7.3 PROCESO DE CROMADO

El cromado se realiza electrolíticamente, disolviendo ácido crómico en agua, aunque generalmente se utiliza una solución de cromo hexavalente el cual es reducido a cromo trivalente evitando su peligrosidad. El proceso de cromado se resume en la figura 2.4.

Tabla 7.3 Las soluciones químicas utilizadas a lo largo del proceso de cromado. [42]

DESENGRASE	DECAPADO	CROMADO
Carbonato de sodio Fosfato trisódico Agente humectante	Ácido sulfúrico Bicromato de sodio Agua	Ácido crómico Ácido sulfúrico

Las condiciones de operación para el cromado decorativo son las siguientes:

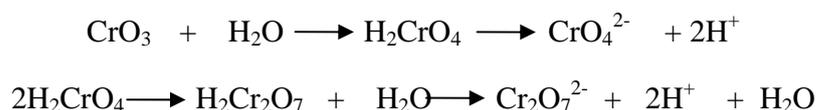
- ✓ Temperatura = 32°C – 43 °C
- ✓ Densidad de corriente = 10 – 20 A / dm²
- ✓ Voltaje = 4 – 5 V.
- ✓ Ánodos de plomo antimonial al 7%.
- ✓ Tina de acero forrado con plomo antimonial al 7% y equipada con extractor.

Las condiciones de operación para el cromo duro son las siguientes:

- ✓ Temperatura = 37°C – 65°.
- ✓ Densidad de corriente = 15 – 35 A/dm².
- ✓ Voltaje = 4 – 5 V.
- ✓ Ánodos de plomo antimonial al 7%.
- ✓ Tina de acero forrado con plomo antimonial al 7% y equipada con extractor.

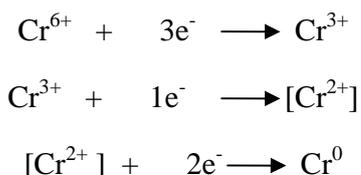
7.3.1 REDUCCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE.

Tradicionalmente el proceso de cromado se realiza con soluciones de cromo hexavalente y un radical de sulfato como único catalizador. El mecanismo de deposición de Cr (VI) sigue las siguientes reacciones múltiples:



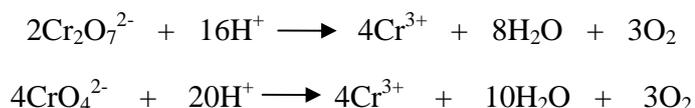
El óxido de cromo (VI) reacciona con agua y forma ácido crómico; pero como el medio es ácido, en realidad el ácido crómico existirá como ión dicromato; siendo esta la forma de existencia del cromo (VI) en los electrolitos acuosos ácidos.

“La teoría de la reducción de cromo hexavalente por etapas” en donde se menciona que la reducción del cromo (VI) a cromo metálico se realiza a través de dos etapas intermedias en que aparecen del cromo (III) y el cromo (II) como intermediarios.



El tratamiento convencional de cromo hexavalente es su reducción a cromo trivalente, dado que esta especie es menos tóxica y menos móvil en el medio ambiente. La reducción se lleva a cabo generalmente con tiosulfato de sodio, sulfato ferroso, o dióxido de azufre; luego, se puede precipitar el cromo (III) alcalinizando el medio.

Las reacciones netas de reducción de cromo (VI) a cromo (III), en soluciones ácidas y neutras son respectivamente:



Con el fin de cumplir con las regulaciones medioambientales, que limitan drásticamente el uso de los compuestos de cromo (VI), considerados cancerígenos, el cromado a partir de baños de cromo trivalente son una buena respuesta para reducir problemas de disposición de residuos, menor utilización de amperaje, mayor productividad, mayor poder de penetración, mejor cobertura: etc., esto se muestra en la tabla 7.4.

Tabla 7.4 Comparación entre el cromo (III) y el cromo (VI). [48]

	CROMO III	CROMO VI
1.- Poder de penetración	Buena	Pobre
2.- Poder de cobertura	Buena	Pobre
3.- Interrupciones de corriente	Completamente tolerante	Intolerante
4.- Facilidad en el enjuague	Fácil	Moderada
5.- Facilidad en el quemado de las piezas	Muy difícil	Fácil
6.- Color del depósito	Acerado	Blanco azulado
7.- Tratamiento de desechos	Fácil	Moderada
8.- Seguridad relativa	Similar al Níquel	Similar a los cianuros
9.- Formación de neblina	Casi eliminada	Muy densa
10.- Olores	Casi eliminados	Fuerte y dañino
11.- Remoción de impurezas	Fácil	Difícil

Por otra parte el tratamiento de las aguas residuales procedentes de estos baños electrolíticos de cromo (III) no es tan complejo como el que se debe realizar con los efluentes de cromo (VI), ya que no es necesidad realizar la reducción de cromo (VI) a cromo (III) durante el tratamiento. Solo se efectúa la precipitación del cromo (III) en forma de hidróxido.

REDUCCIÓN POR ANHÍDRIDO SULFÚRICO.

Uno de los procesos más utilizados para la reducción de cromo hexavalente a su forma trivalente consiste en reducir el cromo con bisulfato de sodio en una solución de ácido sulfúrico a un pH de 2 a 3. Este proceso mejor conocido como reducción por anhídrido sulfúrico, el cual se ha detallado en el capítulo correspondiente al tratamiento de aguas residuales. Después de llevar a cabo la reducción de cromo (VI) a cromo (III), el cromo (III) se precipita elevando el pH a valores entre 8 y 9.

REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA.

Existe un tratamiento electroquímico para la remoción de cromo utilizando reactores de mezcla completa en serie o en cascada, también se pueden utilizar reactores de flujo pistón. En el proceso electroquímico, se incrementa el consumo de potencia al aumentar la densidad de corriente. Por otro lado, el tiempo de tratamiento disminuye al aumentar la densidad de corriente. Aunque el reactor de flujo pistón es más eficiente que el de mezcla completa, para el proceso electroquímico se requiere de una alta dispersión en el reactor para mantener una alta transferencia de masa para favorecer las diferentes reacciones que contribuyen para la reducción de cromo (VI), por tal razón se requiere utilizar reactores de mezcla completa en

serie o cascada, con lo que se podría tener un acercamiento al comportamiento del reactor de flujo pistón pero con alta dispersión.

7.3.2 CROMADO A PARTIR DE CROMO TRIVALENTE.

Para depositar recubrimientos a partir de cromo trivalente se han utilizado electrolitos acuosos y electrolitos basados en disolventes orgánicos y agua. Las sales de cromo más usadas son el cloruro de cromo y el sulfato de cromo que se añaden continuamente con agentes complejantes como sales de amonio o ácido glucólico, tensoactivos y conductores de corriente como cloruros o bromuros. De entre los disolventes orgánicos más utilizados cabe destacar a los formiatos y a la demetilformamida.

En electrodepositos la concentración de cromo (III) suele oscilar entre 20 y 22 ppm. Una vez obtenida la concentración de cromo (III) necesaria, el baño debe trabajar en las condiciones precisas para que esa concentración permanezca lo más constante posible, ya que una concentración excesiva daría lugar a un aumento en la resistencia del baño. Dichas condiciones se presentan a continuación en la tabla 7.5.

Tabla 7.5 Condiciones de trabajo requeridas en el cromado a partir de cromo trivalente. [48]

COMPUESTOS	CONCENTRACIONES (g.l ⁻¹)				
	1	2	3	4	5
Sulfato de cromo (Cr ₂ (SO ₄) ₃ crist.)	138	—	—	100	120
Cloruro de cromo (CrCl ₃ crist.)	—	300	106	—	—
Cloruro potásico (KCl) o sódico	76	36	75	75	—
Cloruro amónico (NH ₄ Cl)	54	26	—	90	30
Ácido bórico (H ₃ BO ₃)	40	2	40	50	40
Fluoruro sódico (NaF)	—	—	—	—	10-20
Formiato potásico (HCOOK) o crómico	30-80	—	53	60	—
Dimetil-formamida	—	350-400	—	—	—
Humectante	0,2	—	0,2	0,2	0,2
PARÁMETRO	VALOR				
pH	2,6-2,8	1,1-1,3	2,5-3,6	1-3,5	1,5-4,0
Temperatura (°C)	23-28	20-30	20-25	20-40	25
Densidad de corrientes (A.dm ²)	3-12	10-15	10-15	10-15	5-15

7.4 PROCESO DE NIQUELADO.

Los recubrimientos de níquel son una base muy apropiada para la mayoría de recubrimientos decorativos como el cromo, el latón, la plata, el oro y otros. El electrodeposición de níquel más empleado es el denominado “Watts” generalmente empleado sobre hierro, cobre y latón; contiene cloruro de níquel, sulfato de níquel, ácido bórico y aditivos orgánicos. Existe otro tipo de baño que se lleva a cabo con una solución de sulfamato de níquel, ácido bórico, bromuro de níquel, ánodos de níquel y aditivos que influyen sobre las propiedades del baño. Además la composición de los baños de níquel incluye una sal de níquel y un reductor del mismo, y algunos acomplejantes relativamente débiles. La figura 2.3 muestra un esquema del proceso electrolítico de níquel. En la tabla 7.6 se observan las soluciones químicas utilizadas en el proceso de niquelado.

Tabla 7.6 Sustancias químicas utilizadas en el niquelado. [42]

DESENGRASE	DECAPADO	DESENGRASE ELECTROLITICO	NIQUELADO TIPO “WATTS”	NIQUELADO CON SULFAMATO
Fosfato trisódico Metasilicato de sodio Hidróxido de sodio	Ácido sulfúrico Bicromato de sodio Agua	Carbonato de sodio Fosfato trisódico Hidróxido de sodio	Sulfato de níquel Cloruro de níquel Ácido bórico	Sulfamato de níquel Bromuro de níquel Ácido bórico

Las condiciones de operación para el niquelado tipo “Watts” son las siguientes:

- ✓ Temperatura = 30°C – 40 °C.
- ✓ Densidad de corriente = 1.5 – 3.5 A / dm².
- ✓ Voltaje = 4 – 5 V.
- ✓ pH = 5.2 – 5.8
- ✓ Ánodos de níquel 99 – 100% fundidos o laminados.
- ✓ Tina forrada de plomo o de hule.

Las condiciones de operación para el niquelado con Sulfamato son las siguientes:

- ✓ Temperatura = 35°C– 45°C.
- ✓ Densidad de corriente = 6 A/dm².
- ✓ Voltaje = 4 – 5 V.
- ✓ pH = 5.2 – 5.8
- ✓ Ánodos de níquel 99 – 100% fundidos o laminados.

- ✓ Tina forrada de plomo o de hule.

7.4.1 REMOCIÓN DE NÍQUEL.

Las tecnologías más usadas en la remoción de níquel son la adsorción sobre carbón activado, biomasa, así como la retención por intercambio iónico.

CARBÓN ACTIVADO COMO SOPORTE DE BIOMASA.

El uso de biomasa en suspensión tiene como desventaja la separación del efluente y la biomasa. Como el diseño de reactores para la remoción de metales a partir de efluentes debe considerar un contacto óptimo entre estos y la biomasa, se ha considerado el uso de soportes para la inmovilización de la biomasa con la finalidad de lograr una mayor eficiencia en la eliminación de metales.

Uno de los materiales que se han utilizado como soporte de biomasa es el carbón activado. Su alta porosidad y su gran superficie específica hacen que el carbón activado sea un material idóneo para que se lleve a cabo el proceso de adsorción de metales pesados.

Ciertos científicos han realizado pruebas de remoción de níquel, en el tratamiento de efluentes con contenido de metales pesados, usando como técnica la adsorción de carbón activado como soporte de biomasa. Se observó que al utilizar aserrín de pino suspendido en un matraz de poliuretano, la capacidad de adsorción de níquel máxima obtenida fue de 19.6g/g de biomasa.¹

ADSORCIÓN

La adsorción es una de las técnicas más utilizadas con una alta eficiencia en la remoción de níquel presente en soluciones acuosas de nitratos o sulfatos del metal; empleando aserrín de madera como adsorbente se ha logrado recuperar hasta el 85% de la concentración inicial de níquel. En un estudio se evaluó el uso de aserrín de pino para la adsorción de níquel y se estableció que la utilización directa del material en bruto permitía remociones entre el 15 y 58% del metal, sin requerir tratamientos de activación química y/o física.

7.5 PROCESO DE PLATEADO.

El plateado se emplea sobre piezas de cobre, latón o plata alemán. Para llevar a cabo los recubrimientos electrolíticos de plata se emplean soluciones de cianuro de plata y cianuro de potasio. Antes de platear las piezas electrolíticamente se limpian con potasa cáustica concentrada eliminando aceite o grasa. Posteriormente se enjuagan con agua y se sumergen en ácido nítrico diluido con el fin de eliminar óxidos y otras impurezas. Después son sumergidas en ácido nítrico concentrado o en una mezcla de partes iguales de ácido nítrico y ácido sulfúrico, y se limpian con agua con el fin de eliminar impurezas. Por último se pasan los objetos por una solución de nitrato mercurioso, de este modo queda el metal con una película de mercurio que asegura una adherencia perfecta a la plata. En la figura 2.6 se muestra un diagrama del proceso de plateado.

¹ Rúa P, Revista de Colombia de Química, “Remoción de Níquel Presente en Aguas y Efluentes Industriales Mediante Utilización de Sustancias de Pino”, Vol. 36 No.9, Colombia 2007 [51]

Tabla 7.7 Sustancias químicas utilizadas en el plateado. [42]

DESENGRASE	DECAPADO	PLATEADO
Hidróxido de potasio Carbonato de sodio	Acido sulfúrico Bicromato de sodio Agua	Cianuro de plata Cianuro de potasio

Las condiciones de operación para el proceso de plateado son las siguientes:

- ✓ Temperatura ambiente.
- ✓ Densidad de corriente = $1.5 - 2A / dm^2$
- ✓ Voltaje = $2 - 3 V$.
- ✓ Ánodos de plata fina laminados.
- ✓ Tina forrada de plomo o de hule.

7.5.1 ELIMINACIÓN DE CIANUROS

El cianuro de potasio es un compuesto simple, este se disocia rápidamente produciendo cationes libres, así como iones de cianuro. Los iones de cianuro se solubilizan en una solución de nitrato de plata, formando así el cianuro de plata, siendo este un complejo de cianuro. No obstante el cianuro libre se hidroliza, formando ácido cianhídrico.

Las técnicas más usuales para el tratamiento de cianuro de plata y cianuro iónico son la oxidación de cianuros mediante dos vías; (1) la oxidación por cloración alcalina y (2) la oxidación con peróxido de hidrógeno. Estas técnicas se describen en el Capítulo VI. Para evitar la hidrólisis del cianuro y la consecuente formación del ácido cianhídrico en ambos casos es necesario que el pH para iniciar la degradación sea mayor de 10.5

Desde el punto de vista ambiental el peróxido de hidrógeno es la alternativa mas viable, ya que tiene la ventaja de eliminar todas las formas del cianuro incluyendo los hexacianoferratos y el exceso de peróxido que quede en la solución se descompone en agua y en oxígeno, a diferencia del hipoclorito de sodio, en el cual puede presentarse cloro libre residual y cloraminas ya que deben removerse con compuestos tóxicos para la vida acuática.

Sin embargo desde el punto de vista económico en el tratamiento con peróxido de hidrógeno se requiere una inversión inicial de tanques de tratamiento y gastos energéticos.

En resumen, el proceso de electrodeposición es básicamente el mismo para el anodizado, cromado, niquelado, cincado y plateado, como se especificó en el Capítulo II, la diferencia está en el cátodo, en el ánodo y el electrolito utilizado para el acabado específico requerido, también difieren en las sustancias químicas que se utilizan en la etapa de electrodeposición. En la tabla 7.8 se observan las etapas del proceso de electrodeposición y los diferentes

recubrimientos metálicos, así como los contaminantes de cada punto de emisión y/o efluentes industriales y el tratamiento sugeridos para llevar a cabo la recuperación de los mismos, partiendo de las técnicas de tratamiento fisicoquímicas ya antes vistas (en los Capítulos III, IV, V y VI) para tratar los distintos contaminantes que se generan a lo largo del proceso de electrodeposición.

Tabla 7.8 Contaminantes encontrados en las diferentes etapas del proceso de electrodeposición y su tratamiento.

PROCESO	OBJETIVO	CONTAMINANTE	TRATAMIENTO
Pulido metálico	Eliminación de defectos superficiales y proporcionar brillo	Trazas de metales	Separación, Intercambio iónico, Adsorción de carbono
Desengrase	Eliminación de grasas y aceites adheridos a las piezas de trabajo	Grasas	Decantación, Separación
		Ácidos Bases	Neutralización
Enjuague 1	Eliminación de grasas y ácidos y bases del desengrase	Grasas Ácidos Bases	Decantación, Separación, Neutralización
Decapado	Remoción de óxidos superficiales	Óxidos metálicos	Reducción, Solidificación
		Ácidos	Neutralización
Enjuague 2	Eliminación de óxidos y ácidos del decapado	Óxidos metálicos	Reducción, Solidificación
		Ácidos	Neutralización
Electrodeposición	Anodizado	Iones de Al ⁺ , Na ⁺ , Fosfatos, Carbonatos, Acetatos	Intercambio iónico, Neutralización, Cristalización, Precipitación,

	Cromado	Iones de Cr ⁶⁺ , Ba ⁺ , Na ⁺ , Dicromato, Carbonato, Cianuros, Acetatos	Reducción química de Cr ⁶⁺ , Precipitación de Cr ³⁺ , Neutralización, Oxidación de cianuros y otros aniones
	Niquelado	Iones de Ni ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , C ²⁻ , Fosfatos, Orto fosfatos, Boratos.	Adsorción química, Precipitación, Neutralización

Tabla 7.8 Continuación.

Proceso	OBJETIVO	CONTAMINANTE	TRATAMIENTO
Electrodeposición	Cincado	Iones de Zn ²⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , C ²⁻ , Fosfatos, Orto fosfatos, CN ⁻ , Acetatos	Oxidación de cianuros, Electrodiálisis, Intercambio iónico, Precipitación, Neutralización,
	Plateado	Iones de Ag ⁺ , K ⁺ , Cianuros	Precipitación, Neutralización, Electrólisis, Oxidación de cianuros
Enjuague 3	Remoción de productos químicos de la superficie de las piezas después de haberse sometido al proceso de electrodeposición	Ácidos Sulfatos, cloruros, fluoroboratos.	Neutralización, Sedimentación, Recuperación.
		Bases Hidróxidos y cianuros	Cloración alcalina, Deposito en confinamiento
Pasivado	Protección del acabado superficial	Ácido crómico, sulfuros	Reducción de Cr ⁶⁺ , Precipitación de Cr ³⁺ , Neutralización,
Secado	Eliminación de humedad del enjuague		

7.6 RECOMENDACIONES PARA MINIMIZAR Y RECUPERAR LOS RESIDUOS.

Antes de tratar los residuos se deben separar los productos químicos incompatibles entre sí para después minimizarlos y recuperarlos.

- Separar residuos peligrosos de no peligrosos e inertes.
- Los residuos inflamables y combustibles químicos, orgánicos y reductores, deberán estar separados de los oxidantes.
- Los residuos tóxicos que reaccionen con el agua deben estar separados de los residuos inflamables y combustibles. Además deberán estar alejados de las tomas de agua, de las aguas residuales y de la red general del alcantarillado municipal.
- Los residuos corrosivos se mantendrán alejados de los ácidos y las bases fuertes.
- Separar residuos sólidos sin diluir de residuos líquidos.

A continuación se hacen algunas recomendaciones para minimizar y recuperar los residuos, efluentes y emisiones generadas por la industria de galvanoplastia.

Medidas que se deben tomar en cuenta para la minimización.

- ✓ Separar residuos sólidos sin diluir de residuos líquidos. En muchos casos esta separación permite reincorporar dichos residuos sólidos al proceso productivo, según sea su naturaleza.
- ✓ Separar el agua residual que contiene contaminantes peligrosos del agua de proceso no contaminada. De esta manera se minimizara el volumen de agua que debe recibir tratamiento.
- ✓ Maximizar la vida efectiva del agua de proceso mediante secuencias de enjuague a contracorriente, utilizar agua des ionizada de relleno.
- ✓ Reciclaje de la materia prima o mínimamente contaminada. Por ejemplo, soluciones arrastradas de los procesos de electrodeposición, soluciones de proceso provenientes de los cambios de filtro. 100

- ✓ Prolongar el tiempo de escurrido.
- ✓ No extraer las piezas rápidamente del baño.
- ✓ Disminuir el volumen del agua de lavado, reutilizarla el número de veces que sea posible.
- ✓ Devolver el electrolito arrastrado al baño.

Medidas que se deben tomar en cuenta para la recuperación.

- ✓ Recuperación de los disolventes utilizados mediante la incorporación de destiladores pequeños.
- ✓ Recuperar los aceites y grasas de las operaciones de desengrase, antes de que se produzca una emulsión.
- ✓ Instalar equipos de evaporación.
- ✓ Instalar equipos de electrólisis para la recuperación de iones metálicos y la oxidación de cianuros.
- ✓ Instalar equipos de intercambio iónico.
- ✓ Instalar equipos de ósmosis inversa.
- ✓ Instalar equipos de electrodiálisis.
- ✓ Separar las aguas residuales cianuradas y cromadas del resto.
- ✓ Oxidar los cianuros empleando la técnica de cloración alcalina.
- ✓ Reducir el cromo hexavalente con bisulfito sódico en el caso de aguas ácidas; emplear sulfato ferroso para las aguas con propiedades básicas.
- ✓ Efectuar la precipitación completa de metales para reducir el empleo de floculantes y precipitantes.
- ✓ Evitar fugas y derrames.

CONCLUSIONES.

Existen numerosas empresas con actividades de electrodeposición, de las cuales se conocen sus residuos y cantidades generadas por año así como algunas medidas que ejecutan para disminuirlos, pero también se vio que hay pequeñas empresas (talleres) de las que se desconoce la cantidad de residuos que generan anualmente y las actividades clandestinas que realizan para confinar sus residuos. Todos sus desechos agravan la contaminación ambiental, principalmente a la salud humana y los seres vivos, debido a ello se deben tomar medidas realmente eficaces para la disminución de la contaminación.

Confiamos en que el trabajo desarrollado sirva como base a todo aquel lector que se encuentre interesado en el tema y que desee conocer ampliamente los residuos, vertidos y emisiones generados por los procesos de electrodeposición, (anodizado, cincado, cromado, niquelado y plateado) ya antes estudiados; de la misma forma el lector sabrá cómo tratar todo aquel residuo que sea de su interés de tal manera que pueda aplicar estas técnicas fisicoquímicas para minimizar o recuperar los residuos producidos por esta industria. Disminuyendo la contaminación ambiental procedente de esta actividad en la Zona Metropolitana del Valle de México.

En la presente tesis se da al lector diferentes alternativas del tratamiento de los residuos generados por electrodeposición, tomando en cuenta el manejo, disposición y confinamiento de ellos. Existen algunos residuos que se pueden reutilizar como los solventes, aceites, metales, algunos ácidos, bases, aditivos, etc.

De esta manera los lectores podrán elegir el tratamiento más factible de acuerdo a su proceso industrial y a su economía, por consiguiente, no solo disminuirán la contaminación ambiental si no también los altos costos de producción.

TÉRMINOS MÁS COMUNES.

ADSORCIÓN DE CARBONO. Proceso en el que se utilizan partículas de carbón activado para controlar y recuperar las emisiones gaseosas contaminantes.

AGENTES HUMECTANTES. Químicos que reducen la tensión superficial del agua, lo cual permite que ésta corra entre las piezas sin aglutinarse.

AGUAS RESIDUALES. Son las aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, de servicios, agrícolas, pecuarios, domésticos, incluyendo fraccionamientos y en general de cualquier otro uso, así como la mezcla de ellas.

ALEACIÓN. Es añadir un metal a uno o varios metales o a un material que no es metal. Por ejemplo, el acero es una aleación de hierro y carbón. Para impartir características específicas como la fuerza o resistencia a la corrosión se le añaden otros metales al acero.

COAGULACIÓN. Es la desestabilización de las partículas coloidales causadas por la adición de coagulantes, neutralizando su carga electrostática, hace que las partículas tiendan a unirse entre sí.

CORROSIÓN. La corrosión se produce en algún momento en todos los metales y se puede clasificar en cuatro formas básicas: (1) la oxidación a temperatura de ambiente, la forma más común siendo más notable en las aleaciones de acero moderadas y bajas. El proceso se acelera dramáticamente al añadir pequeñas cantidades de contaminantes como el cloruro, el sulfato, y el fluoruro. (2) La exposición de metales a temperaturas altas, casi invariablemente producen oxidación en la superficie del metal. (3) La corrosión química se debe al ataque del ácido o de compuestos alcalinos que disuelven la superficie del metal. (4) La corrosión electrolítica ocurre cuando dos metales con potenciales eléctricos diferentes entran en contacto el uno con el otro. Este tipo de corrosión se presenta en la corrosión de la mayoría de los aceros.

CLARIFICACIÓN. Proceso mediante el cual se lleva a cabo la sedimentación de sólidos provenientes del flujo de residuos o de los lodos de tratamiento.

CRISTALIZACIÓN. Es la formación de partículas sólidas a partir de un gas, líquido o una disolución. En esta etapa se separa un componente de una solución líquida transfiriéndolo a la fase sólida en forma de cristales que precipitan.

DESCARGA. Acción de vertir, infiltrar, depositar o inyectar aguas residuales a un cuerpo receptor en forma continua, intermitente o fortuita, cuando este es un bien del dominio público de la Nación.

EFLUENTES INDUSTRIALES. Son sustancias líquidas, generalmente agua y son portadores de materia orgánica, inorgánica y microbiana, estas sustancias pueden sedimentarse, si son sustancias orgánicas y dependiendo de la concentración de oxígeno disuelto en la profundidad del lecho, pueden dar lugar a putrefacciones de importancia y aumentar la demanda de oxígeno del agua, degradando y si son sustancias inorgánicas se pueden ir acumulando y elevar la concentración de metales pesados que podrían inhibir los procesos de autodepuración.

ELECTRODIÁLISIS. Proceso en donde se utiliza un campo eléctrico continuo para extraer sustancias ionizadas disueltas en una solución acuosa a través de membranas selectivas de intercambio iónico.

ELECTRÓLISIS. Proceso por el cual se separan los elementos del compuesto que conforman por medio de la electricidad.

EMISIONES. Son aquellos contaminantes que se desprenden en forma de gases hacia la atmósfera provocando daños a la salud y al medio ambiente.

ENJUAGUE. Proceso en donde se sumergen las piezas en agua para eliminar cualquier impureza presente (por medio del arrastre), después de las etapas de pre-tratamiento (desengrase, decapado) y después de terminada la etapa de electrodeposición.

ESTABILIZACIÓN. Reacción química que convierte los residuos inorgánicos en la forma menos soluble y más inerte posible.

EVAPORACIÓN. Proceso mediante el cual se vaporiza una parte del disolvente utilizado para producir una disolución concentrada.

FILTRACIÓN. Proceso de separación de fases de un sistema heterogéneo que consiste en pasar la mezcla a través de un medio poroso o filtro, donde se retienen la mayor parte de los componentes sólidos de la mezcla.

FLOCULACIÓN. Proceso mediante el cual se aglutinan las sustancias coloidales (agregando coagulantes) presentes en el agua, facilitando de esta forma su decantación y posterior filtrado.

GALVANIZADO. Técnica de protección contra la corrosión que se aplica solamente al acero blando, al hierro de fundición y a las aleaciones de acero, en la que se sumergen las piezas en cinc líquido a 500°C. Se forma una aleación de cinc-hierro en la superficie de la pieza dándole una capa adherente de cinc.

INTERCAMBIO IÓNICO. Proceso mediante el cual los iones de determinada carga contenidos en solución (p.ej. aniones) son eliminados de esta solución por adsorción sobre un metal sólido (cambiador de iones), para ser reemplazados por una cantidad equivalente de otros iones de la misma carga liberados por el material sólido.

MATERIAL CORROSIVO. Se considera como material corrosivo todo aquel que al exponerse en agua obtiene un pH menor de 2 o mayor de 12.5 y por lo tanto produce una oxidación del material.

MATERIAL EXPLOSIVO. Son materiales que presentan facilidad para que se les haga detonar ya sea por calor, chispa, fuego o fricción y son muy inestables.

MATERIAL INFLAMABLE. Material combustible que llega rápidamente a su punto de ignición y arde fácilmente teniendo una gran velocidad de propagación de la flama.

MATERIAL REACTIVO. Es la posibilidad que tiene una sustancia para liberar energía y entrar en contacto con otra.

MATERIAL TÓXICO. Es todo aquél compuesto químico que al entrar en contacto con el organismo humano produce lesiones e incluso puede provocar la muerte. Hay tres categorías (1) tóxico ambiental, (2) tóxico agudo y (3) tóxico crónico.

(1) Tóxico ambiental: característica de una sustancia o mezcla de sustancias que ocasionan un desequilibrio ecológico. (2) Tóxico agudo: sustancia o mezcla de sustancias que provocan en un corto periodo de tiempo o en una sola exposición daños al organismo o la muerte. (3) Tóxico crónico: es la propiedad de una sustancia o mezcla de sustancias de causar efectos dañinos a largo plazo en los organismos, al someterse a exposiciones continuas y que son capaces de producir efectos cancerígenos.

ÓSMOSIS INVERSA. Técnica utilizada para recuperar químicos del agua purificando las aguas residuales. En los procesos de electrodeposición se utiliza en las aguas de enjuague. El método requiere hacer pasar por una membrana semipermeable, bajo presión de entre 200 y 1200 libras por pulgada cuadrada (psi) aguas con gran contenido de metal. La membrana es impermeable para la mayoría de los sólidos disueltos.

PRECIPITACIÓN. Proceso de separación basado en la solubilidad de sustancias químicas, en función del pH de la solución.

PRE-TRATAMIENTO. Tratamientos mecánicos superficiales mediante cepillado, pulido o abrasión con el objeto de rectificar la pieza a tratar de asperezas, defectos, óxidos, aceites y finos del maquinado anterior

RESIDUO. Todo material que no tiene un valor de uso directo y que es descartado por su propietario.

RESIDUO PELIGROSO. Es aquel residuo que, en función de sus características de corrosividad, reactividad, explosividad, toxicidad, inflamabilidad y biológico puede presentar riesgo a la salud pública o causar efectos adversos al medio ambiente. Incluyendo a los residuos radiactivos.

SEDIMENTACIÓN. Proceso mediante el cual el material sólido acumulado sobre la superficie de un líquido se transporta hacia el fondo del recipiente en donde se contiene la mezcla.

SOLIDIFICACIÓN. Cambio del estado de la materia líquida a sólida producido por una disminución en la temperatura.

SOPLETEADO. Un método que se usa para eliminar el material quebradizo como el óxido, las escamas, los remanentes de pintura, etc.; llevándose a cabo con la ayuda de un soplete.

TEMPLADO. Un proceso de calor que se puede aplicar a todos los metales para endurecerlos.

TRATAMIENTO. Acción de transformar los residuos, por medio de la cual se cambian sus características mediante procedimientos mecánicos, fisicoquímicos o biológicos; reduciendo su volumen, eliminando su peligrosidad o haciéndolos reutilizables.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- CÁMARA NACIONAL DE LA INDUSTRIA Y DE LA TRANSFORMACIÓN (CANACINTRA), “Estructura económica de la industria de la galvanoplastia”, México D.F. 2000.
- 2.- Barragán, C., “Situación Ambiental del Recubrimiento de Metales – Galvanoplastia – en Chile, Colombia y Ecuador”, Promoción de la Pequeña Empresa Ecoeficiente Latinoamericana (PROPEL), Bogotá – Colombia 1997.
- 3.- COMISIÓN AMBIENTAL METROPOLITANA, “Concepto de Manejo de Residuos Peligrosos Industriales para el giro de la Galvanoplastia”, México D.F. 1998.
- 4.- SECRETARIA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES (SEMARNAT), “Ley General del Equilibrio y Protección al Ambiente (LGEEPA)”, México D.F. 2007.
- 5.- SECRETARIA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES (SEMARNAT), “Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR)”, México D.F. 2007.
- 6.- SECRETARIA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES (SEMARNAT), “NOM-052-SEMARNAT-2005 Que Establece las Características, el Procedimiento de Identificación, Clasificación y Listado de los Residuos Peligrosos”, México D.F. 2005.
- 7.- SECRETARIA DE TRABAJO Y PREVISIÓN SOCIAL (STPS), “NOM-005-STPS-1998 Relativa a las Condiciones de Seguridad en los Centros de Trabajo para el Almacenamiento, Transporte y Manejo de Sustancias Químicas Peligrosas”, México D.F. 1998.
- 8.- SECRETARIA DE TRABAJO Y PREVISIÓN SOCIAL (STPS), “NOM-010-STPS-1999 Condiciones de Seguridad e Higiene en los Centros de Trabajo donde se Produzcan, Almacenen o Manejen Sustancias Químicas Capaces de Generar Contaminación en el Medio Ambiente Laboral”, México D.F. 1999.
- 9.- SECRETARIA DE COMUNICACIONES Y TRANSPORTE (SCT), “NOM-003-SCT-2000 Características de las Etiquetas de Envases y Embalajes Destinadas al Transporte de Sustancias, Materiales y Residuos Peligrosos”, México D.F. 2000.
- 10.- SECRETARIA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES (SEMARNAT), “NOM-001-SEMARNAT-1996 Que Establece los Límites Máximos Permisibles de Contaminantes en las Descargas de Aguas Residuales en Aguas y Bienes Nacionales”, México D.F. 1996.
- 11.- SECRETARIA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES (SEMARNAT),

“NOM-002-SEMARNAT-1996 Que Establece los Límites Máximos Permisibles Contaminantes en las Descargas de Aguas Residuales a los Sistemas de Alcantarillado Urbano y Municipal”, México D.F. 1996.

12.- SECRETARIA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES (SEMARNAT), “NOM-043-SEMARNAT-1993 Que Establece los Niveles Máximos Permisibles de Emisión a la Atmósfera de Partículas Sólidas Provenientes de Fuentes Fijas” México D.F. 1993.

13.- SECRETARIA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES (SEMARNAT), “NOM-081-ECOL-1994 Establece los Límites Máximos Permisibles de Emisión de Ruido de Las Fuentes Fijas y su Método de Medición”, México D.F. 1994.

14.- SECRETARIA DE TRANSPORTE Y PREVISIÓN SOCIAL (STP), “NOM-011-STPS-2001 Relativa a las Condiciones de Seguridad e Higiene en Los Centros de Trabajo donde se Genere Ruido”, México D.F.2001.

15.- SECRETARIA DE TRABAJO Y PREVISIÓN SOCIAL (STPS), “NOM-001-STPS-1999 Relativa a las Condiciones de Seguridad e Higiene en los Edificios, Locales, Instalaciones y Áreas en los Centros de Trabajo” México D.F. 1999.

16.- SECRETARIA DE TRABAJO Y PREVISIÓN SOCIAL (STPS), “NOM-002-STPS-1999 Relativa a las Condiciones de Seguridad para la Prevención y Combate de Incendios en los Centros de Trabajo”, México D.F. 1999.

17.- SECRETARIA DE TRABAJO Y PREVISIÓN SOCIAL (STPS), “NOM-004-STPS-1999 Relativa a los Sistemas de Protección y Dispositivos de Seguridad en la Maquinaria, Equipo que se Utilice en los Centros de Trabajo”, México D.F. 1999.

18.- SECRETARIA DE TRABAJO Y PREVISIÓN SOCIAL (STPS), “NOM-018-STPS-200 Sistema para la Identificación y Comunicación de Peligros y Riesgos por Sustancias Químicas Peligrosas en los Centros de Trabajo”, México D.F. 2000.

19.- SECRETARIA SECTORIAL DE AGUA Y MEDIO AMBIENTE, “Guía de Buenas Prácticas Ambientales. Tratamiento de Superficies Metálicas”, Murcia – España 2001.

20.- CENTRO PANAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA DE LA OPS/OMS, “Manual de Minimización de Residuos de la Industria Galvanoplástica”, Instituto Nacional de Ciencia y Técnica Hídricas, Argentina 2000.

21.- CIRCUITO DE INNOVACIÓN MEDIO AMBIENTE., “Tecnologías Medioambientales en el Sector de Recubrimiento Metálicos”, España – Madrid 2003.

22.- SOCIEDAD PÚBLICA DE GESTIÓN AMBIENTAL, “Libro Blanco para la Minimización de Residuos y Emisiones. Recubrimientos Electrolíticos”, IHOBE S.A. España 2000.

- 23.- CENTRO NACIONAL DE PRODUCCIÓN MAS LIMPIA, “Guía de Producción Más Limpia para el Sector de Recubrimientos Electrolíticos en Colombia”, Colombia 2002.
- 24.- Gándara, M, “Galvanoplastia – Recubrimientos de Oro y Plata”, 1ª ed, Biblioteca Ybarra, Barcelona España 2005.
- 25.- PROGRAMA DE LAS NACIONES UNIDAS PARA EL MEDIO AMBIENTE (PNUMA), “Protocolo de Montreal Relativo a las Sustancias que Afectan la Capa de Ozono”, Kenya 2000.
- 26.- Freeman, H., “Manual de prevención de la contaminación Industrial” 1ª ed., McGraw-Hill, México D.F. 1988.
- 27.- SECRETARIA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES (SEMARNAT), “Manual de Minimización para los Procesos de Electroplastia” México D.F. 1995.
- 28.- ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), “La Minimización de Residuos en la Industria de Acabado de Metales”, Estados Unidos 1993.
- 29- SECRETARIA DE DESARROLLO SUSTENTABLE Y POLÍTICA AMBIENTAL, “Manual para Inspectores. Control de Efluentes Industriales”, México D.F. 2002.
- 30.- COMISIÓN NACIONAL DEL MEDIO AMBIENTE, “Guía para el Control y Prevención de la Contaminación Industrial. Recuperación de Solventes”, Santiago – Chile 1999.
- 31.- ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), “Case Studies of Minimization of Solvent Wastes and Electroplating Wastes at a DOD Installation”, Estados Unidos 1998.
- 32.- INSTITUTO NACIONAL DE ECOLOGÍA (INE), “Informe Preventivo de Construcción Instalación y Operación del Proyecto Manufacturas Metálicas Nogales S.A. de C.V. (Planta de Cromado)”, Hermosillo – Sonora, México 1993.
- 33.- SECRETARIA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES (SEMARNAT), “Guidelines for Waste Reduction and Recycling – Metal Finishing Electroplating”, Oregon 1990.
- 34.- Von Kuster, T., “Recovery of Rinse Water and Plating Bath from Process Rinses Using Advance Reverse Osmosis”, SEMARNAT, Actas del Simposio, México D.F. 1989.
- 35.- Ros, P, “An Electroplating Case Study of Structuring Information and Modelling to Produce More with Less”, SEMARNAT, México D.F. 1990.
- 36.- INSTITUTO NACIONAL DE ECOLOGÍA (INE), “Manifestación de Impacto Ambiental. Centro de Reciclaje de Residuos Peligrosos Industrias RZ de México S.A de C.V.”, Baja California. México 1992.

- 37.- Sun Kou M., "Proceso para el Tratamiento de Aguas Residuales de una Planta Galvánica de Cromo", Universidad Nacional de Ingeniería, Lima – Perú 2002.
- 38.- Oropeza N., "Lodos Residuales: Estabilización y Manejo", Universidad de Quintana Roo, Chetumal – Quintana Roo – México 2006.
- 39.- Rostockes W., "Solids Detoxification – Metals Recovery", SEMARNAT, Actas de Simposio México D.F. 1989.
- 40.- Romero L., Revista Avances en Química, "Desarrollo de la Tecnología de Inmovilización: Estabilización/Solidificación de Desechos Peligrosos en Costa Rica. Estudio de Caso en Lodo de Electrodeposición", Vol. 2 No. 3, Costa Rica 2007.
- 41.- SECRETARIA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES (SEMARNAT), "Programa de la Minimización y Manejo Integral de los Residuos Peligrosos", INE, México D.F. 1999.
- 42.- Smith B., "Manual de Recubrimientos Electrolíticos Industriales" 2ª ed., Compañía Editorial Continental S.A. de C.V. México 1963.
- 43.- Glayman J., "Galvanotecnia. Técnica y Procedimientos" 2ª ed., Ediciones CEDEL Barcelona 1980.
- 44.- Castells X, "Reciclaje de Residuos Industriales", Ediciones Díaz Santos, Madrid – España 2000.
- 45.- Jaramillo L., Revista Grupo de Investigaciones (GIA) "Recuperación de Hidróxido de Sodio y Acido Sulfúrico en el Anodizado de Aluminio. Una Oportunidad Económica y Ambiental", Ingeniería Ambiental, Universidad Pontificia Bolivariana, Bolivia 07/04/2006.
- 46.- Belaustegi Y, Revista Tecnología y Desarrollo, "Extracción Selectiva de Zinc de Baños Residuales de Procesos de Decapado de la Industria de la Galvanotecnia", Universidad Alfonso X, Madrid – España 2003.
- 47.- Blum W., "Galvanotecnia y Galvanoplastia. Dorado – Plateado – Niquelado - Cromado" 9ª ed., Compañía Editorial Continental S.A. de C.V., México 1992.
- 48.- Orozco H., "Manual Galvano técnico de los Procesos de Niquelado, Cobrizado y Cromado", Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM 1992.
- 49.- Franco R, "Minimización de la Peligrosidad en Plantas y Talleres de Cromado", Centro Nacional de Prevención de Desastres (CENAPRED), México D.F. 2001.

- 50.- Julve E., “Perspectiva General del Cromado Industrial: Características Físicas del Recubrimiento y Tipos de Cromado”, Universidad Autónoma de Barcelona, Barcelona 2001.
- 51.- Rúa P, Revista Colombiana de Química, “Remoción de Níquel Presente en Aguas y Efluentes Industriales Mediante Utilización de Sustratos de Aserrín de Pino”, Vol. 36, No. 9, Colombia 2007.
- 52.- Reyes E., Revista de Ingenierías, “Remoción de Metales Pesados con Carbón Activado como Soporte de Biomasa” Universidad Autónoma de Nuevo León, Vol. 9 No. 31, Monterrey – México 2006.
- 53.- Rodríguez G., “Manual de galvanotecnia de los procesos de dorado y plateado”, Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM 2002.
- 54.- Laguna J, Revista Geológica de América Central, “Aspectos Geoquímicos Ambientales del Cianuro en los Depósitos de Colas Abandonadas”, Universidad de Costa Rica, Vol. 35 No. 2060, Costa Rica 1996.
- 55.- SECRETARIA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES (SEMARNAT), “Diccionario Ambiental”, México D.F. 2002.
- 56.- <http://www.semarnat.gob.mx/leyesynormas/pages/inicio.aspx>
<http://www.semarnat.gob.mx/informacionambiental/publicaciones/pages/publicaciones.aspx>
- 57.- <http://www.stp.gob.mx/marcojuridico/noms.htm>
- 58.- <http://www.ine.gob.mx/publicaciones/index.html>