

65
2e3

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



ESTUDIO EXPERIMENTAL DE TRATAMIENTO QUIMICO PARA REMOVER CADMIO Y CROMO DE AGUAS RESIDUALES

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
NORA GABRIELA GUTIERREZ SALINAS

MEXICO, D. F.

1993

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 está 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.

INDICE

INTRODUCCION	1
CAPITULO 1: REVISION BIBLIOGRAFICA	3
1.1 Información General	
1.1.1 Cadmio	4
1.1.2 Cromo	4
1.2 Fuentes de Metales Pesados	5
1.2.1 Fuentes Naturales	5
1.2.1.1 Cadmio	5
1.2.1.2 Cromo	6
1.2.2 Fuentes Antropogénicas	6
1.2.2.1 Cadmio	6
1.2.2.2 Cromo	8
1.3 Efectos de los metales en los seres vivos	9
1.3.1 Cadmio	9
1.3.2 Cromo	11
1.4 Antecedentes de remoción	12
1.4.1 Cadmio	12
1.4.2 Cromo	20

1.5 Presencia de cianuros en aguas residuales	27
1.5.1 Efecto de cianuros al hombre y al medio ambiente	28
1.5.2 Tratamiento de cianuro	28
1.6 Conclusiones de la revisión bibliográfica	34
 CAPITULO 2: FUNDAMENTOS TEORICOS	 35
2.1 Comportamiento de metales en agua	36
2.1.1 Cadmio	36
2.1.2 Cromo	37
2.1.3 Comportamiento de los cianuros en agua	38
2.2 Reacciones de óxido-reducción	
2.2.1 Cadmio	41
2.2.2 Cromo	41
2.3 Precipitación química	42
2.4 Floculación	44
2.5 Fenómeno de doble capa de helmholtz	44
2.6 Descripción de la prueba de jarras	45
 CAPITULO 3: LA INDUSTRIA DE ACABADOS METALICOS Y SUS EFLUENTES	 48
3.1 Proceso de recubrimiento metálico	49
3.1.1 Proceso de cadminizado	50
3.1.2 Proceso de cromado	50

3.2 Efluentes de la industria de acabados metálicos	52
3.3 Alternativas para la disminución de efluentes de la industria de acabados metálicos	54
3.3.1 Modificaciones al proceso	54
3.3.2 Modificaciones a los enjuagues	55
3.3.3 Regeneración de baños	58
3.3.4 Separación de efluentes	59

CAPITULO 4: CARACTERIZACION Y METODOLOGIA 61

4.1 Procedencia de las muestras	62
4.2 Caracterización de las muestras	62
4.2.1 Preservación de muestras	62
4.2.1 Características del agua residual	63
4.3 Métodos de Análisis	64
4.3.1 Potencial hidrógeno	64
4.3.2 Turbiedad	64
4.3.3 Conductividad	64
4.3.4 Determinación de sólidos	64
4.3.5 Determinación de concentración de cadmio y cromo	67
4.3.6 Determinación de cianuros	68
4.3.7 Determinación de cianatos	69
4.3.8 Determinación de cloruros	69
4.3.9 Determinación de fosfatos	69
4.4 Diseño experimental	70
4.5 Condiciones experimentales	71

4.5.1 Cadmio	73
4.5.2 Cromo	75
CAPITULO 5: ANALISIS DE RESULTADOS	78
5.1 Resultados de las pruebas de cadmio	79
5.1.1 Efecto de la concentración residual de cianuros	82
5.1.2 pH de oxidación	84
5.1.3 Concentración residual de cloro y cloruros	85
5.1.4 Incremento de temperatura	88
5.1.5 Tiempo de reaccion	91
5.1.6 Sólidos sedimentables	93
5.1.7 Consumo de reactivos	95
5.2 Analisis de resultados del tratamiento de cromo	96
5.2.1 Tratamiento con sulfato ferroso	96
5.2.2 Tratamiento de soluciones de 30 mg/l con Fe ⁰	101
5.2.3 Tratamiento de soluciones de 300 mg/l con Fe ⁰	104
a) Efecto del control de pH sobre la concentración residual de Cr	107
b) Efecto de la limpieza de la superficie de Fe ⁰	112
c) Concentración residual de Fe en las diferentes pruebas	114
d) Sólidos sedimentables en diferentes pruebas de tratamiento	118
e) Consumo de reactivos durante el proceso de tratamiento	119
5.2.4 El caso de 3000 mg/l de Cr	119

5.3 Análisis estadístico de resultados de cadmio y cromo	121
--	-----

CAPITULO 6: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	122
--	-----

6.1 Cadmio	123
------------	-----

6.2 Cromo	125
-----------	-----

6.3 Tratamiento conjunto de metales	129
-------------------------------------	-----

BIBLIOGRAFIA	132
--------------	-----

INDICE DE FIGURAS

CAPITULO 1

1.1 Diagrama de flujo de tratamiento seguido por Maruyama <i>et al</i> [12]	14
1.2 Sistema de cloración de corrientes cianuradas	33

CAPITULO 2

2.1 Solubilidad de metales pesados en función del pH	43
2.2 Esquema del modelo de Doble Capa de Helmholtz	45
2.3 Esquema del equipo de jarras	46

CAPITULO 3

3.1 Proceso general de recubrimiento	49
3.2 Diagrama de un sistema de enjuague por medio de espreado	55
3.3 Esquema de enjuague en cascada a contracorriente	56

CAPITULO 5

5.1 Concentración residual de Cd en pruebas de tratamiento a 21°C, partiendo de una concentración inicial de Cd de 60 mg/l y dosis de Cl ₂ de 300, 500 y 700 mg/l	80
5.1 Concentración residual de Cd en pruebas de tratamiento a 21°C, partiendo de una concentración inicial de Cd de 600 mg/l y dosis de Cl ₂ de 3000, 5000 y 7000 mg/l	81
5.3 Concentración residual de Cd en pruebas de tratamiento a 30°C, partiendo de una concentración inicial de Cd y dosis de Cl ₂ de 60 y 500 mg/l respectivamente	89
5.4 Efecto del tiempo de reacción en pruebas de tratamiento de la solución de 600 mg/l de Cd, con dosis de Cl de 5000 mg/l a 21°C, pH oxidación 11 y pH de precipitación 9	92
5.5 Resultados de tratamiento de Cr con sulfato ferroso para una concentración inicial de Cr de: (a) 30, (b) 300 mg/l	97
5.6 Sedimentación de sólidos en pruebas de tratamiento de Cr con sulfato ferroso, partiendo de una concentración de 300 mg/l de Cr y con una relación de 5:1 de Fe:Cr	100
5.7 Resultados del tratamiento de Cr con Fe, de una concentración inicial de 30 mg/l de Cr; (a) 21 (b) 30°C	102
5.8 Resultados del tratamiento de cromo con Fe de una concentración inicial de 300 mg/l de Cr	106

5.9 Efecto del control de pH en el tratamiento de Cr con Fe para una concentración inicial de 300 mg/l de Cr a 21°; (a) pH controlado (b) sin control de pH	108
5.10 Efecto de pH de reducción en el tratamiento de Cr con Fe metálico para 300 mg/l de Cr, con 140cm ² /l, precipitando a pH 8. (a) sin control de pH (b) pH controlado	110
5.11 Variación del pH de reducción en las pruebas de Cr con Fe	111

CAPITULO 6

6.1 Diagrama de proceso para el tratamiento de efluentes de cadmio cianurado	124
6.2 Diagrama de proceso del tratamiento de efluentes de cromo en columna con fibra metálica	127
6.3 Diagrama de proceso del tratamiento conjunto de metales	130

INDICE DE TABLAS

CAPITULO 1

1.1 Remoción de Cd durante las pruebas realizadas por Maruyama <i>et al</i> , después de cada etapa de tratamiento [12]	14
1.2 Remoción de Cd en hidroxiapatita en las pruebas realizadas por Takeuchi y Arai [18]	17
1.3 Coeficientes de selectividad encontrados en hidroxiapatita [18]	18
1.4 Porcentaje de crecimiento de alga en presencia de Cd [20]	19
1.5 Remoción de Cr(III) y Cr(VI) durante pruebas realizadas por Maruyama <i>et al</i> después de cada etapa de tratamiento	24
1.6 Consumo de reactivos comerciales comunmente utilizados en la oxidación de cianuros	31
1.7 Concentración residual de cianuro, cianato y cadmio en las pruebas realizadas por Butcher <i>et al</i> [36]	32

CAPITULO 2

2.1 Solubilidad de Cd en agua, calculada por Pourbaix [5]	36
2.2 Productos de solubilidad de los compuestos de cianuro y Cd	40

CAPITULO 3

3.1 Concentraciones comunes de baños electroquímicos de Cd y Cr [26]	51
---	----

CAPITULO 4

4.1 Características del agua residual de baños electroquímicos de cadmio y cromo	63
4.2 Concentración de sólidos suspendidos (no filtrables de las muestras de agua residual	66
4.3 Concentración de sólidos filtrables en las soluciones de agua residual de Cd y Cr	67
4.4 Diseño experimental para las pruebas de tratamiento de agua residual de baños electroquímicos de Cd y Cr	71

4.5 Condiciones experimentales de tratamiento de aguas residuales de un baño electroquímico de cadmio	74
4.6 Condiciones experimentales de tratamiento de agua residual de un baño electroquímico de cromo	77

CAPITULO 5

5.1 Resultados de las pruebas de tratamiento de la solución de cadmio a temperatura ambiente	79
5.2 Concentración residual de cianuro en pruebas de tratamiento de la solución de 600 mg/l de Cd a 21°C	83
5.3 concentración residual de cianato en pruebas de tratamiento de la solución de 600 mg/l de Cd a 21°C	83
5.4 Concentración residual de cloro en pruebas de tratamiento de la solución de 600 mg/l de Cd a 21°C	86
5.5 Concentración residual de cloruros en pruebas de tratamiento de la solución de 600 mg/l de Cd a 21°C	87
5.6 Resultados del tratamiento de la solución de 600 mg/l de Cd con dosis intermedia de cloro de 6000 mg/l	88
5.7 Efecto de temperatura (30°C) de reacción sobre la concentración residual de Cd en pruebas de tratamiento	89

5.8 Efecto de temperatura (30°) en las pruebas de tratamiento de la solución de Cd sobre la concentración de diferentes parámetros	91
5.9 Efecto de tiempo de reacción del tratamiento de la solución de Cd sobre la concentración residual	92
5.10 Efecto de tamaño de poro en la filtración, en prueba de remoción de 600 mg/l de Cd a 21°C	95
5.11 Concentración residual de Cr después del tratamiento con FeSO ₄	96
5.12 Resultados de concentración residual de Fe en pruebas de tratamiento de Cr con sulfato ferroso	98
5.13 Resultados de sólidos sedimentables en pruebas de tratamiento de Cr con sulfato ferroso	99
5.14 Concentración residual de Cr después del tratamiento de la solución de 30 mg/l con Fe a los 30 min de reacción	101
5.15 Concentración residual de Fe en pruebas de la solución de 30 mg/l de Cr	104
5.16 Concentración residual de Cr después del tratamiento con Fe metálico de 300 mg/l de Cr a los 30 min de reacción	105
5.17 Efecto del control de pH en el tratamiento de Cr con Fe de una concentración inicial de 300 mg/l de Cr a 21°C	107

5.18 Efecto de pH de reducción en la concentración residual de Cr en el tratamiento con Fe para 300 mg/l de Cr	109
5.19 Efecto de la limpieza de la superficie metálica (reposición) en el tratamiento de Cr con Fe, para 300 mg/l de Cr a 21°C	113
5.20 Efectos sobre la concentración residual de Fe en pruebas de tratamiento de Cr con Fe para 300 mg/l de Cr	115
5.21 Efectos sobre el volumen de sólidos sedimentables en pruebas de tratamiento de Cr con FE, para 300 mg/l de Cr	118
5.22 Análisis estadístico de las mejores condiciones de tratamiento de cadmio y cromo	121

CAPITULO 6

6.1 Comparación del tratamiento de agua residual de soluciones de cianuro de cadmio en una sola etapa con respect al de dos etapas	125
6.2 Comparación del tratamiento de soluciones de cromo con Fe ⁰ con respecto al de sulfato ferroso	128
6.3 Valores de pH para precipitar diferentes metales	130

INTRODUCCION

Los metales pesados son ampliamente utilizados en la industria y como consecuencia se presentan frecuentemente en altas concentraciones en aguas residuales de diversas industrias.

La presencia de dichos metales en agua potable, agua de desecho doméstico, efluentes industriales y fuentes acuíferas es un tema de especial interés por la toxicidad que representan al hombre, a los sistemas biológicos e inclusive a las propias plantas convencionales de tratamiento de agua.

SEDUE ha establecido reglamentos en los que se especifican las concentraciones permisibles para arrojar efluentes de diferentes industrias, ya sea al drenaje o a cuerpos de agua. Para cumplir con estas concentraciones es necesario que la empresa aplique cierto tratamiento a sus aguas residuales antes de arrojarlas.

Para remover metales pesados se han desarrollado técnicas tales como precipitación y coagulación química, adsorción e intercambio iónico. La primera puede utilizarse para remover altas concentraciones de metales, mientras que las últimas, por las características de saturación de cada sistema, se aplican para tratamientos más finos. El problema que se presenta cuando se aplica la precipitación química es la disposición de la gran cantidad de lodos que se producen con muy altas concentraciones del metal.

En este estudio se tratarán aguas residuales provenientes de la industria de la galvanoplastia para remover cadmio y cromo. Estas aguas se tratarán por medio de precipitación química para alcanzar los niveles de concentración establecidos por SEDUE para dichas empresas.

La aplicación de nuevas técnicas en la experimentación busca no sólo alcanzar niveles de concentración permisibles, sino mejorar también, las características de los lodos producidos.

1 REVISION BIBLIOGRAFICA

La remoción de metales pesados no es una práctica novedosa, se ha estudiado desde finales de los años cuarentas, pero es en las últimas décadas cuando ha adquirido más importancia por los diversos efectos que causa en la salud del hombre. Este primer capítulo introduce al estudio de las fuentes de los metales pesados, sus consecuencias y algunas de las formas de removerlos.

1.1 INFORMACION GENERAL

1.1.1 Cadmio

El cadmio es un metal relativamente raro que se encuentra distribuido en toda la corteza terrestre en concentraciones de 0.15 a 0.2 mg/kg [1]. En la naturaleza no existe puro, sino asociado a otros minerales como los de plomo, de cobre y de cinc, de los cuales éste último contiene la mayor concentración de cadmio (0.3 partes de cadmio por cada dos partes de cinc).

Aunque el cadmio se encuentra en pequeñas cantidades en casi todos los organismos, no se sabe si cumple alguna función fisiológica. Se considera dentro del grupo de los cuatro metales más tóxicos y contaminantes del medio ambiente, junto con mercurio, arsénico y plomo [1].

1.1.2 Cromo

En la naturaleza no existe libre, pero sí contenido en los minerales llamados cromita y crocoíta. Se obtiene exclusivamente del primer mineral, que se encuentra muy difundido en la corteza terrestre.

El cromo es considerado un nutrimento para el metabolismo de plantas y animales (metabolismo de glucosa, y síntesis de aminoácidos y ácidos nucleicos) [2].

1.2 FUENTES DE METALES PESADOS

Las fuentes de metales pesados se asocian a procesos naturales por cambios fisicoquímicos en la tierra y a la propia actividad humana. Por esta razón, la emisión de metales pesados al medio ambiente puede clasificarse en dos partes: fuentes naturales y fuentes antropogénicas.

1.2.1 Fuentes naturales

1.2.1.1 *Cadmio*

La actividad volcánica se considera como la mayor fuente natural de cadmio a la atmósfera. Esto se debe a la gran cantidad de materia descargada en erupciones, así como al enriquecimiento de cadmio en el aerosol volcánico. Sin embargo, la medición de dichas emisiones representa grandes dificultades tanto por las considerables variaciones en el grado de enriquecimiento reportado para diferentes volcanes, como por la regularidad de los eventos volcánicos y su pobre control y monitoreo [3].

Otras fuentes naturales de emisión de cadmio a la atmósfera son el rocío oceánico, incendio de bosques y la liberación de partículas ricas en cadmio de vegetación terrestre; fuentes que difícilmente se pueden cuantificar. Algunas arcillas carboníferas, que se encuentran en diversas partes del mundo son ricas en cadmio; el suelo derivado de estos depósitos y la vegetación que crece en ellas contienen elevados niveles del metal [3].

1.2.1.2 Cromo

El intervalo de concentración de cromo en aguas naturales varía ampliamente; el valor medio en agua fresca o de mar es tan bajo como 0.0026 mg/l [4]. El cromo se encuentra en aguas naturales como producto del desgaste de rocas que lo contienen.

1.2.2 Fuentes antropogénicas

1.2.2.1 Cadmio

La contribución antropogénica por la emisión de cadmio al medio ambiente se debe a diversas actividades, tales como la minería de metales no férricos, fundidoras y refinерías. También se encuentran dentro del grupo aquellas industrias que se dedican a recubrimientos metálicos, pigmentos de cadmio y manufactura de estabilizadores (especialmente de PVC).

Otras fuentes importantes de contaminación al medio ambiente en general son la incineración de residuos, la combustión de carburantes fósiles y el uso de fertilizantes fosfatados; así como la industria dedicada a la manufactura de baterías y acumuladores, cables eléctricos, celdas fotoeléctricas, cloruro de polivinilo, equipos para ruedas, equipos nucleares, fusibles, Joyería, laminados a vapor, soldaduras y tapones de extinguidores [3].

Las minas de metales no férricos son fuente significativa para la contaminación local de cadmio, particularmente aquellas minas que explotan cinc y plomo, ya que el cadmio se extrae como un subproducto de la refinación de estos metales. La contaminación por minerales no sólo se debe a la actividad minera, sino a la misma presencia de los minerales. Muchas minas de cinc y plomo en desuso son fuentes de cadmio (las minas en Gales todavía lo descargan a ríos, inclusive después de un siglo de estar cerradas) [3].

Esto sugiere que debe darse atención a esas fuentes continuas de cadmio en países desarrollados con un crecimiento minero de cinc. Dos países de especial interés son México y Perú, que juntos producen la cuarta parte de la producción total de cinc. A nivel mundial se producen hoy en día alrededor de 17,244 ton de cadmio anualmente; de este total, 3,576 toneladas (21%) son producidas en América Latina, principalmente por México (1,983ton) y Perú (1,081 ton) [1].

Una proporción considerable de los productos recubiertos por cadmio pueden ser reciclados pero, por los niveles de concentración tan bajos, estos entrarían al ciclo de desperdicios de acero y una parte sería emitida a la atmósfera, ya que para reutilizar el acero éste se funde. En realidad, sólo el 5% del cadmio consumido se recupera comparado con el 40% del plomo que se recupera [3]. La razón principal por la baja recuperación, a diferencia de otros materiales de importancia comercial, es que la mayoría del cadmio se consume en forma de compuestos y, como se encuentran en los materiales en relativamente bajas concentraciones, existen limitaciones económicas y técnicas para recuperarlo.

Recientemente, en las grandes ciudades se ha comenzado a poner interés a la contaminación del aire y de los alimentos por cadmio, originada principalmente por el desgaste de motores y de ruedas de los vehículos y máquinas industriales, que provocan que el cadmio llegue al suelo y a las plantas mediante precipitación y deposición directa.

1.2.2.2 Cromo

El uso más generalizado de cromo es en forma de sus sales crómicas y dicrómicas. Estas se utilizan en la industria textil y de la curtiduría para lograr los acabados que el mercado demanda. Los efluentes de baños y enjuagues de estas industrias contienen cantidades significativas de cromo hexavalente.

Uno de los mayores usos de cromo es en la industria de acabados metálicos. Estas industrias también arrojan al drenaje baños y enjuagues con cromo disuelto.

Por su uso como agente inhibidor de corrosión, los compuestos cromados pueden estar presentes en aguas de enfriamiento de diferentes industrias, aunque su concentración es muy baja comparada con la existente en los efluentes de la industria de la curtiduría y de acabados metálicos.

1.3 EFECTOS DE LOS METALES EN LOS SERES VIVOS

1.3.1 Cadmio

El conocimiento de los efectos de cadmio sobre la salud ha adquirido importancia con el reconocimiento de la enfermedad Itai-itai (ay-ay), la cual recibió este nombre por los dolores óseos y musculares en los afectados. Esta enfermedad apareció como resultado de la contaminación de alimentos por cadmio, originada en una mina cercana a la ciudad de Toyama, Japón, por haberse encontrado una concentración de 2 mg Cd/kg de arroz consumido por la población [1].

La dieta alimenticia representa la fuente más grande de exposición de cadmio para el hombre, especialmente por el consumo de

vegetales y cereales que se cultivan en lugares contaminados. Estudios hechos en algunos países, demuestran que la ingestión de cadmio por una persona de 70 kg puede ser de 10 a 60 ug/día. En algunas partes se han encontrado casos con ingestión de hasta 150 ug/día. Aproximadamente del 6 a 10 % de cadmio ingerido es absorbido [3].

El tabaco es una fuente adicional de cadmio, ya que se produce como un aerosol disperso en el humo de cigarro y que puede ser tan importante para el cuerpo como el metal consumido en alimentos. Se ha calculado que el consumo diario de 20 cigarros implica la absorción de una cantidad de cadmio equivalente a una porción alimentaria de 25-30 μg de cadmio [3].

Hasta el momento, los niveles de cadmio en agua potable son bajos y el consumo por bebidas es trivial comparado con el de alimentos. Cuando los cultivos se riegan con agua contaminada por cadmio, las plantas lo absorben fácilmente, contaminando los alimentos ingeridos por el hombre. La ingestión de cadmio del aire representa una contribución menor al cuerpo, a pesar de su efecto en pulmones. Sin embargo, aquellas poblaciones que viven cerca de las fuentes de emisión al aire inhalan cantidades significativas del metal.

Al ingerir cadmio por el tracto gastrointestinal, los efectos en la salud pueden ser de tipo agudo, como resultado de la sobre

exposición de altas concentraciones y, crónicos, debido a que el cadmio tiende a acumularse en el hígado y corteza renal. La ingestión de agua con niveles de contaminación de 0.010 mg/l en promedio representa menos del al 10% del total consumido por otros medios [1].

El cadmio presenta efectos diferentes en aquellas personas que trabajan directamente con él. En los procesos industriales más comunes, los trabajadores están expuestos principalmente al óxido de cadmio, en las formas de polvo y humo. En un estudio realizado con trabajadores de industrias que usan cadmio, el 20% presentaron enfisema como resultado de 27 años de exposición a concentraciones en el aire entre 40 y 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [3]. Algunos trabajadores han presentado irritación de las mucosas de las vías respiratorias, con tos, aunque no se ha demostrado ninguna alteración en los estudios radiológicos.

1.3.2 Cromo

La fuente más común de exposición del hombre al cromo es por aguas residuales de altas concentraciones. Las sales de cromo hexavalente utilizadas en la industria (cromatos y dicromatos) son irritantes de la piel y pueden producir úlceras. Se sabe que el cromo produce cáncer en el pulmón cuando se inhala y se acumula en cantidades significativas. Una concentración de 0.1 mg/g de peso puede ser mortal [8].

La toxicidad del cromo depende de la forma química en que se encuentre. Según Fairhall [8], las sales de cromo trivalente son menos tóxicas que el cromo hexavalente y su presencia en agua produce menos efectos al hombre. Estudios realizados en ratas por MacKenzie et al [8], demostraron que concentraciones de 0.45 a 25 mg/l de cromo hexavalente en agua potable no tuvieron efectos tóxicos pero, a partir de 5 mg/l se acumula notablemente en la piel. En términos generales, es aceptable una concentración de 0.005 mg/l en agua potable.

Las sales crómicas no sólo tienen efecto sobre el cuerpo humano, sino que la concentración tóxica de cromato para los peces se encuentra en el intervalo de 5 a 200 mg/l. Una concentración superior a 20 mg/l puede ser letal para la vida acuática [8].

1.4 ANTECEDENTES DE REMOCION

1.4.1 Cadmio

El cadmio forma diferentes compuestos poco solubles en agua, lo que da lugar a que el proceso de remoción más utilizado sea el de precipitación química y los agentes químicos comúnmente empleados sean hidróxidos, carbonato y sulfuros. La eficiencia de estos procesos puede verse afectada por la formación de compuestos solubles de cadmio con amoníaco y cianuro.

El tratamiento de cadmio con carbonato de sodio da buena remoción en el intervalo de pH entre 8.5 y 10 [5]. Por el costo del metal, es común que los precipitados obtenidos se manden a un proceso de recuperación o de reuso. El reuso o recuperación de Cd depende de si se encuentra como hidróxido o como carbonato, ya que el cadmio recuperado del segundo compuesto no es muy puro.

La precipitación con sulfuro puede darse con buenos resultados a pH bajo. Este proceso controlado a pH de 6.5 reduce la concentración de cadmio entre 0.5 y 1.0 mg/l a una concentración final de 0.008 mg/l [5]. En este caso se utilizó BaS, pero se puede sustituir por Na₂S, NaHS o H₂S.

Con procesos fisicoquímicos que emplean cal y cloruro férrico como coagulantes, se logran niveles de remoción del orden de 99.6 % y 98.6 % respectivamente, para concentraciones iniciales de 5 mg/l de cadmio [11]. Cuando se utiliza sulfato de aluminio la remoción disminuye a 55 %. Si a la precipitación con cal se le aplica un tratamiento de adsorción con carbón activado, se obtiene lo que parece ser la mínima solubilidad para este proceso que es de aproximadamente 0.002 mg/l.

Maruyama *et al* [12] estudiaron la remoción de metales en aguas municipales, entre los que se encontraba cadmio, por medio de un trénel de tratamiento que consistía de un mezclador, sedimentador, filtro y

una columna de carbón activado (Fig 1.1). Para hacer las pruebas se preparó una solución sintética con 5 mg/l de cadmio en forma de cloruro, y se utilizaron diferentes agentes químicos para comparar los resultados. Los porcentajes de remoción alcanzados después de cada etapa de tratamiento se representan en la tabla 1.1.

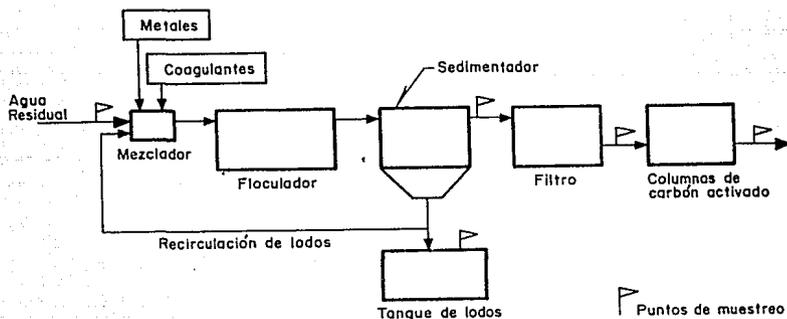


Fig. 1.1 Diagrama de flujo de tratamiento seguido por Maruyama *et al* [12].

TABLA 1.1 REMOCION DE Cd DURANTE LAS PRUEBAS REALIZADAS POR MARYAMA *ET AL*, DESPUES DE CADA ETAPA DE TRATAMIENTO

coagulante	$Fe_2(SO_4)_3$ 45 mg/l Fe pH 6	$Fe_2(SO_4)_3/Ca(OH)_2$ 260 mg/l/20 mg/l pH 10	$Ca(OH)_2$ 600 mg/l pH 11.5
etapa			
sedimentador	85%	92%	96%
filtro	93%	94%	98%
carbón	98%	98%	99%

Los resultados revelan que la mayor remoción después de cada etapa se logra en el sistema de hidróxido de calcio. Cuando se utiliza sulfato férrico, es importante la mejoría que se logra al paso por el filtro y después por la columna de carbón activado. En el caso de hidróxido de calcio, prácticamente todo el cadmio ha sido removido antes de que la corriente entre a la columna de adsorción, la cual mejora la remoción en muy baja proporción.

El tratamiento que se dió a plantas de acabados metálicos mediante flotación con aire disuelto, partiendo de aguas residuales de estas industrias [13], demostró que la remoción de Cd llega a un máximo del 85% en un intervalo de pH de 9.5 a 11.0. La variación de la concentración de polielectrolitos aniónicos (Al(III) y Fe(III)) indican que una dosis de 0.5 a 1.25 mg/l dan como resultado una remoción óptima; la presencia de surfactantes no mejora la flotación.

Cuando se busca precipitar cadmio, es necesario conocer los diferentes agentes acomplejantes que se encuentran en solución, ya que algunos de ellos forman complejos de cadmio altamente solubles; tal es el caso del cianuro, el cual es necesario destruirlo antes de precipitar el cadmio. Por el amplio interés que representa para el estudio, este caso se analizará en el inciso 1.5. Peters y Ku [14] encontraron que el tartrato no afecta la precipitación de cadmio en forma de sulfuros e hidróxidos; sin embargo, el EDTA forma complejos

con enlaces muy fuertes que interfieren en la precipitación de metales pesados, incrementando la solubilidad de los mismos.

Como otra posibilidad de remover cadmio, se han estudiado sistemas de adsorción en diferentes materiales. Srivastava *et al* [15] estudiaron la adsorción de Cd en óxido férrico partiendo de concentraciones de 4.5 y 1000 mg/l, respectivamente. Bajo condiciones de pH 4 lograron remover 71.68 mg de Cd por gramo de adsorbente. Al tratar una corriente similar con óxido de aluminio sólo se adsorbieron 31 mg por gramo de adsorbente al mismo pH. La presencia de un detergente catiónico en este sistema disminuye la adsorción de Cd quizás por la competitividad que estos representan. Por el contrario, con la presencia de un detergente aniónico, la remoción se incrementa, debiéndose, quizás, a la formación de enlaces entre el metal y el ion del detergente.

Según estudios realizados por Pavlova y Sigg [16] en aguas naturales, el cadmio puede ser removido por adsorción en óxido de aluminio cuando éste precipita en concentraciones aproximadas de 10 mg/l y un intervalo de pH entre 6 y 7.5 para una concentración del metal de 1000 mg/l, aproximadamente.

Norkqvist [17] estudió la remoción de cadmio por adsorción en oxihidróxido férrico en una solución de 10^{-5} M en la que se encontraban también disueltos Cu, Cr, Zn, Ni y Pb en la misma concentración. Con

este tratamiento, a pH 7 se logró 55% de remoción. Al incrementar la concentración de cada metal a 10^{-4} M y hacer la prueba a pH 9, aumenta la remoción de cadmio a 65%. Cuando en este sistema se encuentra cromo hexavalente y plomo, la remoción de Cd se incrementa por la precipitación de $PbCrO_4$, que disminuye la competencia por los espacios libres en el adsorbente. Cuando se encuentran fosfatos en solución se logra remover los metales a valores de pH menores. Las grasas y aceites en solución no afectan la remoción de metales para este sistema.

Takeuchi y Arai [18] removieron Cd por adsorción en hidroxiapatita. Los niveles de remoción que logran se presentan en la tabla 1.2.

TABLA 1.2 REMOCION DE Cd EN HIDROXIAPATITA EN LAS PRUEBAS REALIZADAS POR TAKEUCHI Y ARAI [18]

SAL METALICA	g DE CD REMOVIDOS/kg DE ADSORBENTE			
	pH	3	4	5
Cd(NO ₃) ₂	-	61.033	60.021	
CdCl ₂	-	57.998	57.998	

Los coeficientes de selectividad encontrados para sistemas binarios con cadmio se definen en la tabla 1.3.

TABLA 1.3 COEFICIENTES DE SELECTIVIDAD ENCONTRADOS EN HIDROXIAPATITA [18]

SISTEMA	C_{0A} (mol/m ³)	K _c
Pb ²⁺ - Cd ²⁺	0.5	8.0
	2.5	4.8
	4.5	3.6
Cu ²⁺ - Cd ²⁺	0.5-4.5	3.5
Pb ²⁺ - Cd ²⁺ - Cu ²⁺	0.5	11.6
	1.0	4.2
	3.0	3.2

Srivastava *et al* [19] estudiaron la adsorción de Cd con un adsorbente obtenido de los residuos de plantas de fertilizantes. La concentración inicial fue de 0.2 mg/l de sulfato de cadmio con resultados no muy eficientes. Su máxima remoción se logra entre pH 5 y 6, mientras que a pH menor es muy pobre.

La presencia de Cd en aguas naturales inhibe el crecimiento de algas. Para diferentes concentraciones del metal se dieron los niveles de crecimientos de un alga que se indican en la tabla 1.4. El estudio se llevó a cabo en laboratorio, con plantas crecidas en medios naturales [20]. Para este sistema la máxima adsorción se alcanza a las 48 horas, disminuyendo conforme se incrementa el pH. En el caso de una concentración de 10 mg/l el alga adsorben 0.34 mg de cadmio/g de biomasa.

TABLA 1.4 PORCIENTE DE CRECIMIENTO DE UN ALGA EN PRESENCIA DE Cd [20]

CONCENTRACION DEL METAL (mg/l)	CRECIMIENTO (%)
0	100
0.1	97.34
0.5	96.34
1.0	95.58
2.5	93.48
5.0	89.30
10.0	82.09

El hecho de que el cadmio sea fácilmente adsorbido en sistemas naturales (algas y plantas en general) como en el caso anterior, representa una buena posibilidad de remoción. Huang *et al* [6], encontraron que en biomasa la adsorción depende del pH en que se opere: se incrementa conforme se incrementa el pH hasta alcanzar un máximo en el cual se mantiene constante. Partiendo de una concentración de 1.125 mg/l, a pH 6 se logran niveles de remoción entre 85 y 95 %. En este estudio, la remoción más alta se logró con las siguientes especies de hongos: S. cerevisia, A. royzae y C. utilis [21].

Campbell y Martin [22] estudiaron la remoción de cadmio en fermentadores, manteniendo la temperatura constante a 26°C y

controlando el pH con hidróxido de sodio. Los sistemas con biomasa deben mantenerse próximos a un valor de pH 7, ya que a pH mayor el cadmio incrementa su toxicidad por la presencia del ion CdOH^+ . Penicillium y Aspergillus fueron las especies que mejor removieron cadmio (90%), inclusive en concentraciones de 50 mg/l, pero resulta que son eliminadas fácilmente por especies contaminantes. Fusarium es una especie que creció como contaminante pero que es capaz de remover Cd y permanecer como especie dominante.

1.4.2 Cromo

El cromo se encuentra generalmente en aguas residuales en sus estados de oxidación (III) y (VI); esto dificulta su remoción por el diferente comportamiento que tienen ambos en medio acuoso. Cr(III) es poco soluble en el intervalo de pH de 7 a 9, mientras que el Cr(VI) es soluble a cualquier pH, lo que hace difícil encontrar un agente precipitante capaz de removerlo eficientemente. Por esta razón el método más utilizado para remover cromo consiste en la reducción de cromo del estado de oxidación VI al estado de oxidación III, con la subsecuente precipitación del ión trivalente.

La reducción de Cr(VI) y la precipitación de Cr(III) se logran a diferentes ámbitos de pH. El primer proceso debe realizarse a pH ácido, entre 2 y 3, mientras que la precipitación se lleva a cabo en

medio básico, cuyo valor depende del agente químico que se esté utilizando [24].

La reducción de cromo depende del tiempo de reacción, pH, concentración y tipo de agente reductor empleado. La dosis de reductor puede controlarse midiendo el potencial de óxido-reducción de la solución o por análisis de cromo hexavalente remanente.

Los reductores más utilizados son bisulfito de sodio, dióxido de azufre y sulfato ferroso. La reacción con bisulfito de sodio es prácticamente instantánea cuando el pH de la solución es menor que 2.5 y la velocidad de reacción disminuye rápidamente cuando el pH se aproxima a 3.5. La reducción con el ion ferroso es más tolerante y puede efectuarse a pH inferior a 6 [24]. El tratamiento con sulfato ferroso es el más costoso y el que produce una mayor cantidad de lodos de los tres procesos. Sin embargo, es con el que se logran los mejores resultados.

Cuando se reduce Cr(VI) con sulfato ferroso se requieren 17 partes de sulfato ferroso (FeSO_4) por cada parte de cromo hexavalente; en esta dosis se considera como relación óptima de Fe(II):Cr(VI) 25:1 con la que se logran niveles residuales por debajo de 0.01 mg/l. Se tiene un exceso de hierro de 8.3 veces la relación estequiométrica, 3:1, el cual repercute en la cantidad y características de lodos formados [25].

Bowers *et al*, [37] de la Universidad de Vanderbilt en Tennessee, estudiaron el proceso de tratamiento de aguas residuales de cromo a partir de la reducción con Fe^0 . La fuente de Fe que utilizaron fue desecho de relleno de acero al cual se le determinó el contenido de Fe y área por unidad de masa. Los experimentos se llevaron a cabo en forma intermitente, en pruebas de jarras de un litro y en un reactor continuo para estudiar la cinética involucrada. La concentración de cromo de la que partieron fue de 50 mg/l.

En los resultados que presentan [37], se observa una fuerte tendencia del pH de reducción, dando lugar a que la reacción sea más rápida conforme el pH disminuye de 3 a 2. Al cabo de 6 minutos de reacción a pH 2, la concentración de cromo se reduce hasta 5 mg/l; en cambio para pH 3 se necesitan cerca de 20 minutos para lograr los mismo resultados. La concentración de Fe en el sobrenadante se incrementa conforme disminuye el pH de reducción y conforme aumenta el tiempo de reacción.

Una vez reducido el cromo hexavalente a trivalente, éste se puede remover mediante precipitación química o coagulación.

El cromo trivalente es removido por precipitación con sosa cáustica, hidróxido u óxido de calcio entre pH 7.5 y 8.5, para

conseguir la mínima solubilidad del hidróxido de cromo (1.155 mg/l) [26]. La solubilidad se incrementa a pH menores de 7 y mayores de 9.

Existen datos publicados sobre el uso de ácido clorhídrico para realizar la reducción y cal para precipitar [25], además de un paso posterior de aereación para oxidar el ión ferroso en exceso. El tiempo requerido para la reacción es de 2 a 4 horas.

Hannah *et al* [22] encontraron que para la remoción de cromo trivalente el tratamiento con sulfato de aluminio da resultados equivalentes a los de sulfato ferroso e hidróxido de calcio, después de una hora de sedimentación y filtración posterior.

Bowers *et al* [10] trataron aguas residuales de la industria de acabados metálicos conteniendo 1,078 mg/l de Cr(III), en presencia de Fe y Ni en concentraciones de 15,763 y 6,053 mg/l, respectivamente. El agente químico utilizado para precipitar fue hidróxido de calcio y se logró una solubilidad mínima de 8.5 mg/l. La diferencia con los valores teóricos reportados, quizás se deba a la presencia de agentes complejantes.

En la mayoría de los estudios citados se combinan diferentes técnicas para lograr las mejores remociones de cromo, tanto en su forma trivalente como en la hexavalente. Maruyama *et al* [12] estudiaron la remoción de metales pesados operando una línea de

tratamiento de aguas municipales (mezclador, sedimentador, filtro y columna de carbón activado, fig. 1.1); en ellas agregaron una concentración por metal de 5 mg/l. El cromo trivalente se adicionó en forma de cloruro, junto con plomo y cinc. El cromo hexavalente se adicionó como $K_2Cr_2O_7$ junto con mercurio. Se trabajó con tres sistemas de coagulantes. Los niveles de remoción alcanzados para cada sistema después de cada etapa de tratamiento se indican en la tabla 1.5.

TABLA 1.5 REMOCION DE Cr(III) Y Cr(VI) DURANTE LAS PRUEBAS REALIZADAS POR MARUYAMA ET AL DESPUES DE CADA ETAPA DE TRATAMIENTO

COAGULANTE	$Fe_2(SO_4)_3$ 45 mg/l Fe pH 6.0	$Ca(OH)_2/Fe_2(SO_4)_3$ 26 mg/l/ 20 g/l pH 10.0	$Ca(OH)_2$ 600 mg/l pH 11.5
ETAPA			
Cr(III)			
Clarificador	96%	95%	96.5%
Filtro	98%	97.5%	98%
Carbón	99%	98.5%	99%
Cr(VI)			
Clarificador	57%	35%	25%
Filtro	62%	40%	28%

El cromo trivalente precipita eficientemente en todos los casos, lograndose niveles de remoción mayores al 95%. El filtro parece tener un efecto importante para remover el metal. La mejor remoción de cromo hexavalente se logra cuando se reduce con sulfato ferroso a

romo trivalente; al pasar por la columna de carbón activado, la eficiencia mejora notablemente.

Además del trabajo anterior, la bibliografía reporta diversos estudios sobre la remoción de Cr por medio de adsorción, principalmente en carbón activado. La mayoría de dichos estudios se han orientado a tratamiento de aguas residuales. Por ejemplo, en un proceso intermitente [25] para remover Cr(VI) se utilizó una concentración de carbón activado granular de 10 g/l en un intervalo de pH entre 2 y 10. Los resultados a pH 2 demuestran una remoción muy alta, mientras que a pH 6 es prácticamente nula. En otro estudio de tipo intermitente se dosificaron 10,000 mg/l de Filgrasorb 400 para remover Cr(VI) y Cr(III). En estas pruebas el carbón activado respondió en forma diferente a los efectos de pH; prácticamente no se dió ninguna adsorción abajo de pH 2 (para ambas valencias) o arriba de 8, pero se obtuvo un máximo en el intervalo de 5 a 6. Sorg [3], realizando diversas pruebas de jarras con una concentración de 0.15 mg/l y dosis de carbón activado en polvo de 10 a 200 mg/l, reporta remociones tan bajas como 10% entre pH de 6.8 y 8.3.

Estudios realizados por la EPA [5] para remover una concentración inicial de 5 mg/l de cromo, reportan remociones del 98% (concentración residual de 0.09 mg/l) con una combinación de precipitación con hidróxido de calcio y carbón activado. El carbón activado puede regenerarse con hidróxido de sodio, recuperándose el Cr(VI)

Buscando nuevas alternativas de adsorción de cromo, Coughlin *et al* [27], estudiaron la remoción de dicho metal en la quitina que contiene la concha del cangrejo. Se trabajó con una concentración inicial de Cr(III) de 1000 mg/l a partir de nitrato de cromo, la cual se trató con 1 g de quitina por cada 100ml a 25°C. El pH inicial fue de 2.7 y sufrió una variación hasta 5.6, quizás por la liberación de iones sodio de parte del adsorbente; aunque el pH inicial parece no tener efecto sobre la adsorción. Se alcanzaron remociones de Cr de 20 mg/g y 18 mg/g de la concha de cangrejo y el adsorbente comercial, respectivamente, en dos horas de tratamiento. La capacidad de adsorción se encuentra entre 25 y 50 mg de Cr /g de adsorbente.

La recuperación de los iones metálicos absorbidos en la concha de cangrejo se logra sumergiendo el material en una solución de H₂SO₄ 1M durante 15 minutos, en una proporción de 30 ml de ácido por cada gramo original de quitina. Para restaurar la capacidad de adsorción de la quitina se sumerge en NaOH 1M durante 15 minutos. El adsorbente funciona para 10 ciclos.

Srivastava *et al* [19], estudiaron la remoción de cromo en un adsorbente formado por desechos de plantas de fertilizantes. Las concentraciones con las que se trabajaron fueron de 5 a 500 mg/l en forma de dicromato de potasio a pH 2 en un proceso intermitente. También se operó bajo estas condiciones un proceso continuo con las siguientes características: área de contacto de 40 x 0.5 cm, 1.5 g de

adsorbente, tamaño de partícula de 200 a 500 μm . Para el sistema intermitente se adsorbieron 640 mg/g mientras que en el proceso continuo fueron 800 mg/g de adsorbente. El 92 % de Cr(VI) puede recuperarse tratando el adsorbente con una solución de NH_4OH 3M.

El intercambio iónico también puede utilizarse para remover cromo. Partiendo de concentraciones bajas se han reportado remociones del 40 al 80 % en lodos activados.

1.5 PRESENCIA DE CIANURO EN AGUAS RESIDUALES

Al estudiar el tratamiento de aguas residuales de la industria de acabados metálicos, se debe contemplar la presencia de cianuros en aquellos baños que se llevan a cabo a pH básicos, como es el caso de cadmio.

Los metales pesados forman complejos solubles con los cianuros, que evitan que sean precipitados a cualquier pH. Además de impedir la remoción del metal involucrado, el ión cianuro por sí mismo es tóxico dependiendo del nivel de concentración.

Por esta razón, antes de presentar las opciones de tratamiento es importante conocer el efecto que éste puede causar al medio ambiente.

1.5.1 Efecto de cianuros al hombre y al medio ambiente

Los cianuros son altamente tóxicos para los peces; una concentración de 0.02 mg/l se considera mortal para ciertas especies [28].

Para el hombre son ligeramente menos tóxicos; una concentración de 0.2 mg/l [28] se considera aceptable para agua potable. Los mecanismos naturales del cuerpo son capaces de desintoxicar pequeñas cantidades de cianuro ingeridas, lo cual no sólo ofrece una protección contra el envenenamiento con cianuro, sino también previene el acumulamiento del mismo en el cuerpo humano. La ingestión de cianuro no es letal a menos que la capacidad natural de desintoxicación se haya excedido. La mínima dosis mortal para un hombre de tamaño promedio se ha estimado como 180-200 mg/l de 95-100% de cianuro de sodio [28]. Algunos microorganismos pueden adaptarse a concentraciones de cianuro tan altas como 30 mg/l.

El desecho de efluentes con altas concentraciones de cianuros se limita más por los efectos que puedan producir a peces que por la toxicidad que representa al ser humano y microorganismos [28].

1.5.2 Tratamiento de cianuros

El tratamiento de aguas residuales que contengan cianuro consiste

en una desintoxicación directa del agua, destruyendo el cianuro con agentes químicos, por oxidación electrolítica o concentrando el cianuro para su recuperación y reuso, ya sea por evaporación o por intercambio iónico. Para seleccionar el método se debe considerar si se encuentra libre o acomplejado [29].

Bajo condiciones apropiadas, las aguas residuales altamente tóxicas por su contenido de cianuro pueden ser descargadas con seguridad por el proceso de dos etapas de cloración alcalina. Este es el método más popular para el tratamiento de aguas residuales con cianuro y puede adaptarse tanto a un proceso intermitente como a uno continuo [29].

El tratamiento por cloración alcalina involucra la oxidación de cianuros muy tóxicos en cianatos, de toxicidad 1000 veces menor [4]; se logran por la acción, en medio alcalino, de oxidantes fuertes, como el hipoclorito de sodio, el cloro gaseoso o el ácido peroximonosulfúrico (ácido de Caro) [24].

Las reacciones de los cianuros con hipoclorito de sodio o cloro gaseoso son prácticamente instantáneas a valores de pH superiores a 12, disminuyendo rápidamente cuando desciende a 10.5. Para alcanzar un pH más alto pueden utilizarse hidróxido de calcio o de sodio. Con ácido de Caro, se observa una velocidad de reacción suficiente para un pH superior a 9.5 [24].

Cualquiera que sea el pH de la prueba, el primer compuesto que se forma es el cloruro de cianógeno $CNCl$, compuesto tan peligroso como el ácido cianhídrico. Pero, a partir de valores de pH de 10.5, el cloruro de cianógeno se hidroliza tan pronto como se forma.

La cloración debe acompañarse de una agitación violenta para prevenir que las sales de cianuro de sodio o calcio precipiten antes de la oxidación. La presencia de otros metales puede interferir en la oxidación de cianuro por la formación de complejos. En estos casos la cloración debe ser extensa.

El paso de cianato a nitrógeno se puede llevar a cabo al mismo pH que el paso de cianuro a cianato, pero necesita el empleo de tres veces más reactivo y de un tiempo de reacción que varía de 5 a 90 minutos.

Benfield *et al* [28] sugieren que para llevar el cianuro a cianato se requieren 2.7 mg/l de cloro y 1.3 mg/l de hidróxido por cada mg/l de CN^- (si el hidróxido se agrega en forma de hidróxido de sodio la dosis será 3.1 mg/l). Si la reacción se quiere llevar hasta convertir el cianato en bicarbonato y nitrógeno se requiere la siguiente dosis: 2.5 mg/l de cloro y 2.4 mg/l de hidróxido por mg/l de CNO^- (si el hidróxido de agrega en forma de hidróxido de sodio mg/l de CNO^-) [28].

TABLA 1.6 CONSUMO DE REACTIVOS COMERCIALES COMUNMENTE UTILIZADOS EN LA OXIDACION DE CIANUROS

REACTIVOS	NaClO comercial (ml)	Cl ₂ (g)	NaOH (g)	H ₂ SO ₄ comercial (ml)	NaOH (g)
Estequiometría para 1 g de CN	18.2	2.75	3.10	22.0	3.10
Práctica comercial para 1 g de CN	21.0 10% exceso	3.0	3.5 10% exceso	24.0	3.5 10% exceso

Hablando de reactivos comerciales, en la tabla 1.6 se sugieren las cantidades de reactivos necesarios para oxidar un gramo de CN⁻ a cianato en una solución que previamente se ha llevado a pH óptimo de reacción [24]; para llevar de cianuros hasta carbonatos es necesario un consumo 3 veces mayor.

Butcher *et al*, [36], estudiaron la posibilidad de remover cadmio destruyendo el cianuro en una sola etapa y en un solo valor de pH, en lugar de dos como es el tratamiento convencional. Los experimentos se realizaron en pruebas de jarras a pH de 7 a 11 con agitación durante una hora. La fuente de cloro fue una solución comercial de hipoclorito de sodio. La concentración de cadmio fue de 100 mg/l y la de cianuro de 97 mg/l. Se adicionó un exceso del 10% de solución de hipoclorito para considerar las reacciones secundarias que se presentan durante el proceso.

Los resultados de concentración de cianuro, cianato y cadmio obtenidos por los autores se resumen en la tabla 1.7.

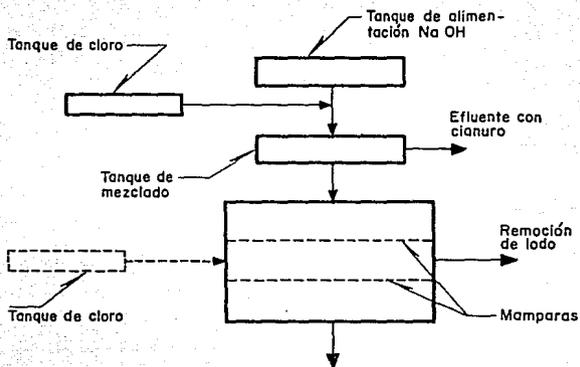
TABLA 1.7 CONCENTRACION RESIDUAL DE CIANURO, CIANATO Y CADMIO EN LAS PRUEBAS REALIZADAS POR BUTCHER *et al* [36]

pH	CONCENTRACION (mg/l)			
	cianuro		cianato	cadmio
	10 min	1 hr	1 hr	
11	1	0.01	160.0	0.083
10	1	0.01	20.3	0.025
9	1	0.01	0.0	0.077
8	1	0.01	0.0	0.782
7	1	0.01	0.0	11.501

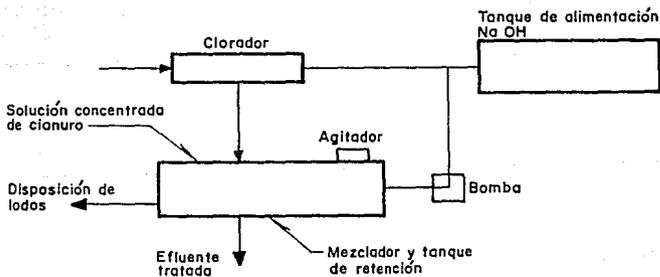
Como se ve en la tabla 1.7, el cianuro se destruye prácticamente por completo y la concentración de cianato, a partir de pH 9 ya no es medible. La solubilidad de cadmio se incrementa al disminuir el pH, reduciéndose notablemente la remoción a partir de pH 8.

Los autores presentan una gráfica teórica donde se nota que la presencia de cloro en la solución incrementa la solubilidad de cadmio en el rango de pH de 4 a 12. En la misma gráfica se demuestra que el cadmio precipita como hidróxido a un pH mayor a 12 y, como carbonato, a pH menores.

Las figuras 1.2 a) y b) representan esquemas del tratamiento común para destruir cianuros [29].



(a)



(b)

Fig. 1.2 Sistema de cloración de corrientes cianuradas

1.6 CONCLUSIONES DE LA REVISION BIBLIOGRAFICA

Al analizar la revisión bibliográfica se puede ver que la mayoría de los estudios recientes se concretan a la remoción de metales pesados por medio de adsorción en diferentes materiales. Pero como se refleja en los datos publicados, ésta es una solución para concentraciones bajas del metal (menores a 10 mg/l), ya que el adsorbente se satura fácilmente, disminuyendo su eficiencia.

Además de la baja concentración de las soluciones que se probaron, en muchos casos, se trata de soluciones formadas en el laboratorio, que aunque dan a conocer la respuesta de cada metal al tratamiento, no se conoce el comportamiento de otros compuestos que generalmente se encuentran en aguas residuales de la industria.

La precipitación química es una técnica capaz de reducir altas concentraciones de metales, que, aunque se trate, aparentemente, como un tema conocido, cuyas respuestas se saben de antemano, pueden buscarse nuevas alternativas sobre el mismo tratamiento que sean capaces de minimizar sus desventajas. De esta forma, el proceso que se consideró adecuado para remover cadmio y cromo de aguas residuales de la industria es la precipitación química modificando hasta cierto grado los sistemas tradicionales.

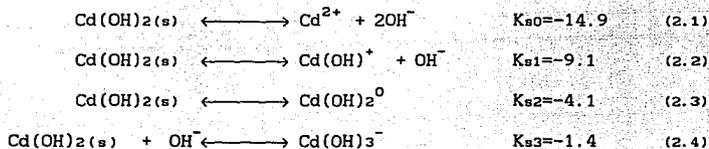
2 FUNDAMENTOS TEORICOS

Para la aplicación de un proceso químico es necesario conocer los fenómenos involucrados y las reacciones químicas que se llevan a cabo. En este capítulo se plantean las bases teóricas necesarias para la aplicación del método experimental y su análisis.

2.1 COMPORTAMIENTO DE METALES EN AGUA

2.1.1 Cadmio

La solubilidad de un hidróxido metálico se define por su producto de solubilidad (K_s) y por las ecuaciones que relacionan al hidróxido en equilibrio con los iones metálicos libres u otras especies del hidróxido metálico. Las siguientes ecuaciones se pueden utilizar para describir la solubilidad de cadmio en agua [9]:



Pourbaix [5] calculó en forma teórica la solubilidad del hidróxido de cadmio en función del pH; en la tabla 2.1 se representan estos resultados.

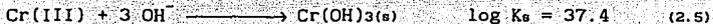
TABLA 2.1 SOLUBILIDAD DE Cd EN AGUA, CALCULADA POR POURBAIX [5]

pH	solubilidad (mg/l)
8	3,000
9	30
10	0.03
11	0.003

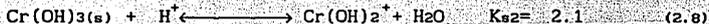
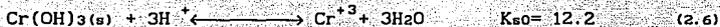
Patterson, et al [9] calcularon la solubilidad teórica del hidróxido y carbonato de cadmio por medio de las ecuaciones de equilibrio. En el caso del hidróxido, los resultados experimentales fueron muy similares a los teóricos, encontrando una mínima solubilidad de 0.2 mg/l de cadmio a un pH de 10.4. En el caso de carbonato los resultados no concuerdan en la misma forma. Las solubilidades de cadmio a pH mayores de 10 son idénticas a las del sistema de hidróxido de cadmio; sólo se observa el efecto del carbonato abajo de este pH. Esto sugiere que el cambio de fase se da en un pH de 10, a diferencia del establecido teóricamente de 12.1. En un intervalo de pH de 8.4-10.8, se obtiene una concentración residual de cadmio de 0.25-1.7 mg/l, a comparada con la solubilidad del hidróxido que es de 126 mg/l a pH 8.6. La selección de tratamiento entre hidróxido y carbonato, dependerá del valor de pH en el que se encuentre el agua a tratar.

2.1.2 Cromo

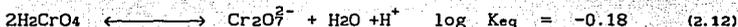
Disuelto en agua, el cromo puede encontrarse principalmente en dos diferentes estados de oxidación, Cr(VI) y Cr(III). El Cr(III) se encuentra como un catión en forma de hidróxido $[\text{Cr}(\text{OH})_3]$, muy insoluble en agua:



Los equilibrios posibles que puede formar el Cr (III) son [10]:



El Cr(VI) se encuentra como catión en las siguientes formas:



4.1.3 Comportamiento de los cianuros en agua

Los compuestos con cianuro pueden dividirse en dos partes: simples y compuestos. Los cianuros simples se representan por la fórmula $A(\text{CN})_x$, donde A es una base o un metal (sodio, potasio, amonio), y x , la valencia de A , el número de grupos CN en la molécula [6].

Los complejos de cianuro tienen una variedad de fórmulas, pero los cianuros alqui-metálicos normalmente se representan por $A_yM(CN)_x$. En esta fórmula, A representa el álcali presente y veces, M es el metal pesado (ion férrico o ferroso, cadmio, cobre, níquel, plata, cinc u otros) y x es el número de grupos CN; x es igual a la valencia de A y veces, más la valencia del metal pesado. La toxicidad de estos complejos de cianuro se basa en la formación de ácido cianhídrico resultado de la disociación de los mismos [6].

Las constantes de disociación de varios complejos metálicos son diferentes entre ellos, dando lugar a diferentes grados de toxicidad. Los complejos de cianuro de cinc, cadmio y plomo se disocian rápidamente. La disociación con cobre es menor; inclusive los de plata, oro, níquel y cobalto son menores. La disociación de los complejos de hierro no es medible. Esto se refleja en los estudios toxicológicos, demostrando baja toxicidad de los cianuros de níquel y cobalto, y toxicidad nula para los cianuros de hierro.

Como en este caso se involucran los complejos formados con cadmio, la tabla 2.2 presentan las constantes de estabilidad de dichos complejos [30]:

TABLA 2.2 PRODUCTOS DE SOLUBILIDAD
DE LOS COMPUESTOS DE CIANURO Y Cd

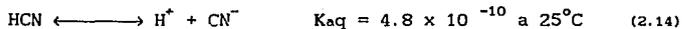
ESPECIE	Log K _a
Cd(CN) ⁺	5.55
Cd(CN) ₂	10.70
Cd(CN) ₃ ⁻	15.50
Cd(CN) ₄ ⁻	19.00
Cd(CN) _{2s}	2.60

donde K_a = [ML_n]/[M][L]_n a 25°C

La mayoría de los cianuros que se utilizan en la industria se agregan en forma de cianuro de sodio o ácido cianhídrico. El cianuro de sodio se hidroliza para formar ácido cianhídrico e hidróxido de sodio:



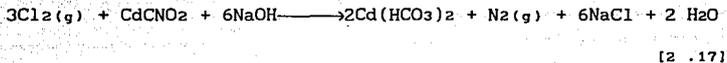
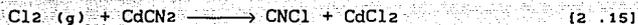
En aguas residuales, generalmente el cianuro existe como CN⁻ y HCN o en forma de un ión acomplejado. La ionización del HCN depende del pH como se muestra a continuación:



2.2 REACCIONES DE OXIDO-REDUCCION

2.2.1 Cadmio

Cuando la oxidación de cianuro se lleva a cabo por cloración, las reacciones involucradas son las que se presentan a continuación [36]:

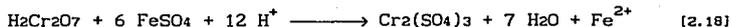


La reacción se debe realizar dentro del intervalo de pH básico para que sea completa y no haya desprendimiento de ácido cianhídrico [24].

2.2.2 Cromo

Para reducir cromo hexavalente se utilizaron dos agentes químicos, para los cuales las reacciones involucradas son:

a) Sulfato ferroso [24]:



b) Fe^0 [37]:



Como se indica en las reacciones, el proceso de reducción debe llevarse a cabo a pH ácido para que proporcione los suficientes iones H^+ .

2.3 PRECIPITACION QUIMICA

Los métodos de tratamiento de agua por precipitación química consisten en aplicaciones de la Ley de Berthollet, que se basa en el siguiente principio [38]:

"Añadir al agua un reactivo soluble que, por permutación o combinación con los iones indeseables contenidos en el agua cruda, provoque la precipitación del producto de esta combinación, hasta su límite de solubilidad."

Diferentes sales minerales contenidas en las aguas residuales producidas por la limpieza de superficies metálicas se eliminan por precipitación, siguiendo las leyes de Berthollet.

Con la precipitación de hidróxidos metálicos se busca, principalmente, eliminar metales pesados tales como cadmio, cobre, cromo, níquel, cinc y hierro, que se encuentran, específicamente, en los efluentes de industrias de tratamiento y acabados de superficies metálicas. Cuando estos metales se encuentran en estado iónico y no acomplexados, tienen la propiedad común de precipitar en forma de hidróxidos o incluso de hidocarbonatos, en un ámbito de pH característico de cada metal como se muestra en la Fig. 2.1. De forma general, puede decirse que: si el pH del medio en el que tiene lugar la reacción se fija entre 8.5 y 9.5, la solubilidad de estos metales permanece dentro de límites tolerables [38].

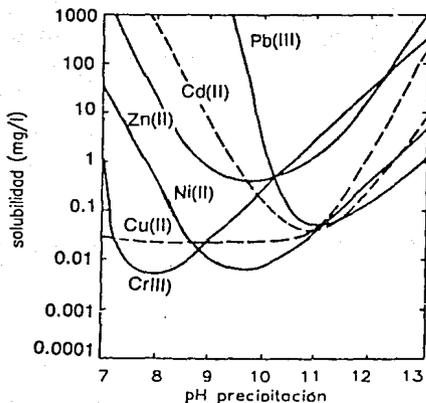


Fig. 2.1 Solubilidad de metales pesados en función del pH

2.4 FLOCULACION

La floculación es el proceso por el cual las partículas, llamadas *floc*, se aglutinan en pequeñas masas, con peso específico superior al del agua.

La agrupación de las partículas cargadas, al ponerse en contacto unas con otras, constituyen la floculación; que da lugar a la formación de flóculos capaces de ser retenidos en una fase posterior del tratamiento del agua.

La separación sólido-líquido, del flóculo formado y del agua, puede hacerse por filtración o por decantación, o flotación seguida o no de filtración.

Las aguas residuales industriales presentan composiciones muy variables, según la industria considerada. En algunos casos, el agua contiene constituyentes capaces de flocular por simple agitación; en otras ocasiones, es necesario utilizar un coagulante que dé origen a un precipitado que pueda flocular instantáneamente.

2.5 FENOMENO DE DOBLE CAPA DE HELMHOLTZ

Los resultados obtenidos para el tratamiento de la solución de Cr con la fibra metálica obliga a estudiar el fenómeno de la doble capa.

Todo sólido en contacto con un líquido, tiende a desarrollar una diferencia de potencial a través de la interfase entre los dos, esta diferencia de potencial va acompañada de una separación de carga, un lado se carga positivamente y el otro negativamente. Dentro de esta capa pueden distinguirse dos porciones. Primero, una capa fija que contrarresta la carga del sólido, y una segunda capa difusa que ayuda a equilibrar la carga en la interfase. La figura 2.2 muestra el modelo propuesto por Helmholtz.

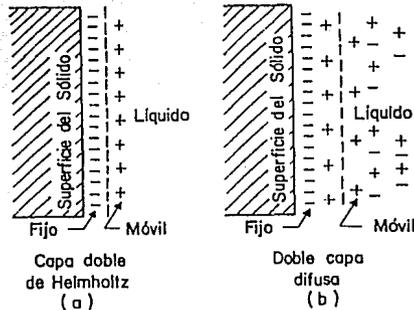
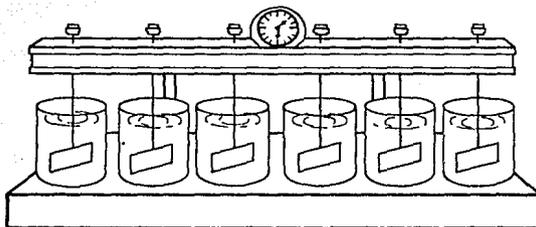


Fig. 2.2 Esquema del modelo de Doble Capa de Helmholtz

2.6 DESCRIPCIÓN DE LA PRUEBA DE JARRAS

El método de jarras consiste en un aparato de agitadores múltiples con regulador de velocidad. Una unidad típica consiste de

seis agitadores de pala conformados para operar a la misma velocidad (10 a 100 rpm). Los recipientes utilizados son vasos de precipitados con capacidad de 1 o 2 l. La fig. 2.3 muestra el esquema del equipo de jarras utilizado durante la experimentación.



2.3 Esquema del equipo de jarras

El procedimiento general para realizar las pruebas consiste en los siguientes pasos:

1. Llenar el o los vasos de precipitados con el agua a tratar.
3. Agitar a máxima velocidad (100 rpm) durante 1 min, para homogeneizar los productos químicos que se dosifiquen.
2. Dosificar el agente químico a cada muestra.
4. Disminuir la velocidad a la que se vaya a llevar a cabo la prueba (generalmente entre 20 y 80 rpm), durante un tiempo de 10

a 60 minutos.

5. Detener la agitación y dejar sedimentar los sólidos suspendidos formados.
6. Determinar las características necesarias de cada prueba.

Además de los conceptos expuestos en este capítulo, se debe conocer el origen del agua residual a tratar para saber que compuestos contiene y la temperatura y pH del efluente. El siguiente capítulo explica el proceso de recubrimiento metálico de donde se tomaron las muestras y algunas opciones para disminuir los efluentes.

3 LA INDUSTRIA DE ACABADOS METALICOS Y SUS EFLUENTES

Para el estudio de remoción de cadmio y cromo se utilizaron aguas residuales provenientes de la industria de acabados metálicos. Para entender con mayor claridad las características y composición de dichas aguas es necesario conocer un poco el proceso que se lleva a cabo en las industrias mencionadas, así como identificar alternativas para la recuperación o tratamiento de sus aguas residuales.

3.1 EL PROCESO DE RECUBRIMIENTO METALICOS

Después de que las piezas metálicas han adquirido la forma y tamaño que el mercado demanda (troquel), deben recibir un tratamiento de superficie con el objetivo de protegerlas contra los ataques de corrosión, modificar sus características físicas superficiales o mejorar su aspecto exterior con fines decorativos.

La preparación y tratamiento de las superficies, requiere la inmersión sucesiva de las piezas en diferentes baños, en los que se tienen reacciones de naturaleza química o electrolytica. Al salir de cada baño, las piezas arrastran consigo un volumen no despreciable de solución, el cual debe eliminarse para evitar que se contamine el siguiente baño. Por ello, antes de pasar a la etapa de tratamiento posterior, deben recibir un enjuague abundante. La fig. 3.1 representa un diagrama del proceso general de recubrimiento metálico.

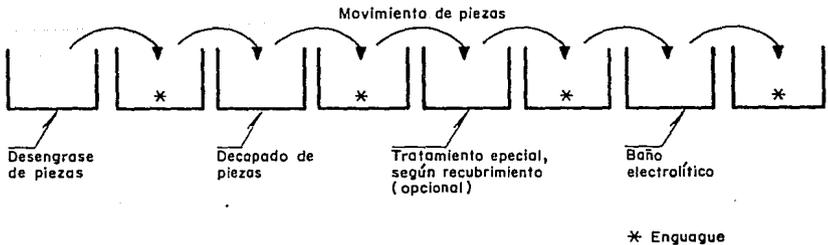


Fig. 3.1 Proceso general de recubrimiento

3.1.1 Proceso de cadminizado

El uso de recubrimientos con cadmio ha disminuido poco a poco por el alto costo del material y los problemas de toxicidad del proceso y de sus aguas residuales. Sin embargo no ha desaparecido en su totalidad por las características de alta resistencia a la corrosividad (puede permanecer en lugares salinos como la costa) y la buena conductividad de las piezas recubiertas por este metal [29]. Este tipo de recubrimiento es ampliamente utilizado en armamento.

Para este acabado se utiliza un proceso electrolítico con cadmio metálico, cianuro de sodio e hidróxido de sodio, trabajando a valores de pH alcalinos cercanos a 14 y temperatura ambiente [29], [34]; también se agregan aditivos que logran un tamaño de partícula tal que se dé un baño uniforme. La fórmula de dichos aditivos es de patente y sólo el fabricante conoce su composición. Los abrillantadores pueden ser metálicos u orgánicos.

3.1.2 Proceso de cromado

El proceso de cromado es ampliamente utilizado, especialmente en la industria automovilística. El proceso, también electrolítico, se lleva a cabo a partir de ácido crómico a una temperatura de 50-55°C [29], [34]. La presencia de un catalizador en una relación de 100:1 forma una solución óptima para un proceso de cromado uniforme; esta

relación puede modificarse para obtener diferentes calidades de recubrimientos. El catalizador más utilizado es el sulfato, el cual se agrega, generalmente, en forma de ácido sulfúrico [34].

Cuando el cromado tiene fines decorativos, antes de recibir el baño de cromo debe recubrirse con níquel o cinc. Puede cromarse sobre un recubrimiento de cromo, siempre y cuando se tenga la precaución de limpiar y pulir bien la superficie.

En términos generales, las concentraciones más comunes de las soluciones que intervienen en los recubrimientos con cadmio y cromo se representan en la tabla 3.1 [26].

TABLA 3.1 CONCENTRACIONES COMUNES DE BAÑOS ELECTROQUIMICOS DE Cd Y Cr [26]

Fórmulas de los baños	Concentración de baños mg/l	Concentraciön de los enjuagues
<p>Cadmio</p> <p>26 g/l óxido de cadmio</p> <p>109 g/l cianuro de sodio</p>	<p>23,000 Cd²⁺</p> <p>57,700 CN⁻</p>	<p>48 - 240 Cd²⁺</p> <p>120 - 600 CN⁻</p>
<p>Cromo</p> <p>400 g/l ácido crómico</p> <p>4.0 g/l ácido sulfúrico</p>	<p>207,000 Cr⁶⁺</p>	<p>431 - 2155 Cr⁶⁺</p>

Sin embargo, estas concentraciones varían para cada proceso, según las condiciones de operación y el tipo de acabado que se quiera dar. El tiempo que la pieza permanece dentro del baño depende de la forma y volumen de la misma.

3.2 EFLUENTES DE LA INDUSTRIA DE ACABADOS METALICOS

Existen dos fuentes de desechos durante las operaciones de recubrimiento, cada una diferente en su volumen y contenido [26]; la primera se origina ya sea por el derrame o fuga de soluciones concentradas utilizadas en los diferentes baños y, el desecho de las mismas por deterioro o contaminación. La segunda fuente se origina en las tinas de enjuague; su concentración es menor, pero se trata de un efluente continuo. El volumen total de líquido que se desecha no es abundante, pero sí extremadamente tóxico por su composición.

Los contaminantes producidos por el proceso de recubrimiento comprenden [26]:

- Desechos básicos concentrados que se dan en las soluciones limpiadoras básicas, que generalmente contienen jabones, aceites y sólidos suspendidos.

- Desechos ácidos concentrados, provenientes de la limpieza y decapado de las piezas, así como los enjuagues correspondientes.

- Soluciones de metales concentradas que se originan en los baños con altas concentraciones de cadmio, cobre, cromo, níquel y cinc, y los aniones que conforman los compuestos metálicos, como son sulfatos y cloruros.

- Concentrados y enjuagues de cianuro. Esto incluye soluciones de recubrimientos con cianuros (como cadmio y cinc) y soluciones *dip* con cianuro como es el galvanizado (un *dip* es un baño rápido que se le da a una pieza ya recubierta para modificar su acabado); las concentraciones de cianuro en estas soluciones son elevadas.

- Soluciones de patente. La mayoría de las soluciones utilizadas para los recubrimientos metálicos se preparan según fórmulas del fabricante. Estas comprenden, principalmente, abrillantadores o catalizadores del proceso electrolítico de origen orgánico o metálico (en el proceso de niquelado se utiliza un compuesto de cadmio como agente abrillantador).

Para el caso que se estudia, el interés radica principalmente en aquellos efluentes que contienen metales pesados.

3.3 ALTERNATIVAS PARA LA DISMINUCION DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA DE ACABADOS METALICOS

Se han propuesto diversos métodos para disminuir la carga de contaminantes que se desecha de las plantas de acabados metálicos a los sistemas de tratamiento locales o municipales. Sin embargo, debe considerarse el costo que estos métodos tienen comparado con la posible recuperación del metal de las aguas residuales.

3.3.1 Modificaciones al proceso

Para disminuir la carga de un efluente, la primera opción que debe considerarse es la modificación, de alguna forma, del proceso que se utiliza.

Con el avance tecnológico de los últimos años y, sobre todo, con las restricciones y reformas urgentes para evitar la contaminación ambiental, se han realizado cambios para aquellos baños que utilizan cianuro, modificando el proceso de forma tal que este agente químico tan tóxico, pueda ser sustituido. Un ejemplo es el baño de cinc básico sin cianuro y cinc ácido [34] los cuales sustituyen al clásico baño de cinc básico con cianuro. Para el caso de cadmio, todavía no se encuentran alternativas viables de aplicación.

3.3.2 Modificaciones a los enjuagues

En la actualidad una de las prácticas más comunes en los procesos es utilizar una tina de enjuague a flujo constante de agua para garantizar la limpieza de las piezas, sin importar el consumo de agua.

Para disminuir el consumo de agua en el enjuague puede instalarse un sistema que controle el flujo, evitando que ésta fluya cuando el baño no se encuentre en uso. La figura 3.2 representa un sistema que tiene un arrancador manual y un apagador automático de los enjuagues; el apagador se encuentra generalmente conectado a un reloj, mientras que el arrancador puede ser tan solo un pedal [35].

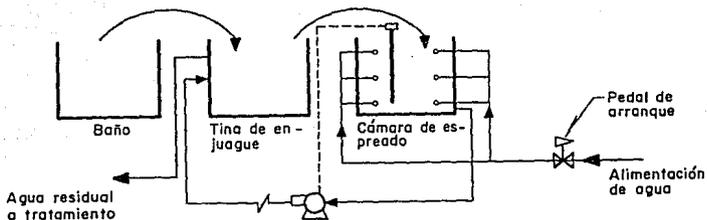


Fig. 3.2 Diagrama de un sistema de enjuague por medio de espreado.

Una modificación recomendada para el sistema de enjuague es colocar no sólo un tanque de enjuague después del baño, sino una serie de tanques, donde cada uno tiene derrames independientes al drenaje y adquiere diferentes concentraciones del metal (la concentración disminuye conforme se incrementa el número de tanques).

El sistema anterior puede modificarse para lograr un enjuague en cascada, como el que se muestra en la figura 3.3 [35]. El agua de enjuague fluye a contracorriente con el movimiento de las piezas metálicas. Este sistema se puede instalar colocando diferentes niveles en cada tanque, de forma tal que al alcanzar este nivel, el agua fluye al tanque anterior. El primer tanque es el único que tiene efluente constante al drenaje.

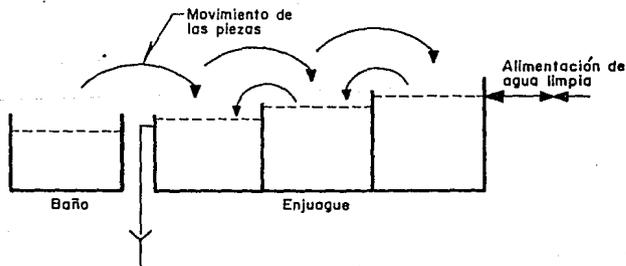


Fig. 3.3 Esquema de enjuague en cascada a contracorriente

El sistema de enjuague en cascada disminuye el volumen de efluente pero concentra el contenido de metal. Esto se puede explicar si se considera un sistema de tres tinas en cascada, como el que muestra la fig. 3.3. Se puede decir que el agua utilizada en el tercer tanque, se emplea dos veces más al vertirse al segundo y después al primer tanque, reduciendo, de alguna forma, el volumen aproximadamente a la tercera parte. Esta reducción de volumen provoca que la concentración de metal se multiplique en la misma proporción.

A pesar de la recuperación o reducción del efluente, siempre existirá un volumen de agua residual que debe ser tratado antes de desecharlo al drenaje.

Una nueva solución a este problema son los enjuagues de soluciones inmiscibles con agua [35]. Este nuevo concepto propone sumergir la pieza en un enjuague inmiscible con agua que permita que la solución se desprenda de la pieza, pero que no se mezcle con el enjuague, de forma tal que pueda removerse del mismo sin que lo contamine. Al separar la solución del enjuague, puede regresarse al baño sin deteriorarlo. Para lograr este objetivo, además de que la solubilidad debe ser prácticamente nula, la gravedad específica de la solución electrolítica debe ser mayor que la del enjuague, el electrolito no debe tener preferencia por el enjuague, y la tensión superficial del enjuague debe ser considerablemente menor que la de la solución para que rápidamente deje la superficie metálica.

3.3.3 Regeneración del baño

Para evitar que el baño se deseche cada vez que éste se contamine por impurezas formadas en la tina, se han desarrollado sistemas de regeneración de baños. La recuperación electrolítica y electrodiálisis [35] son dos procesos utilizados con este fin. En particular, un sistema de recuperación electrodiálisis patentado, es capaz de separar los cationes metálicos, como el cobre de soluciones ácidas. Esto deja el baño relativamente puro y disminuye la frecuencia de derrame. Las impurezas eliminadas, quizás necesitarán un pretratamiento antes de descargarlas. Estos sistemas alargan la vida del baño y son económicos para operaciones de grandes volúmenes, donde los baños se cambian frecuentemente.

Se puede instalar, también, un sistema de evaporación. En este caso, parte del primer enjuague (el más concentrado) se pasa por un evaporador, donde se concentra la solución del metal de interés. El efluente de dicho evaporador se regresa al baño, recuperando, de alguna forma, la concentración original del baño y parte del agua que haya sido arrastrada por la pieza. Su uso se extiende en baños calientes, como el de cromo, para aprovechar la temperatura que tiene el enjuague y disminuir el consumo de combustible en el evaporador. Este sistema no es aplicable a procesos cianurados, ya que el cianuro se descompone con la temperatura y el volumen restituido contaminaría el baño.

3.3.4 Separación de efluentes

A pesar de que el volumen de los efluentes puede ser reducido por alguna de las técnicas antes descritas, el agua residual todavía necesita de un tratamiento antes de ser descargada al drenaje.

Antes de instalar el sistema de tratamiento de la planta es adecuado que se tenga una separación de efluentes según el metal que exista en solución, ya que algunas compañías tienen procesos de recubrimientos de 3 o 4 diferentes metales. Esta práctica es importante porque cada metal tiene diferentes condiciones de tratamiento y, en algunos casos, la presencia de otro metal o agente complejante (como el cianuro) puede reducir la remoción en gran medida. Para los casos en los que se haya recuperado el metal, la venta es más fácil y tiene mayor valor conforme sea más puro.

Además de la separación por metal, también se pueden separar las corrientes por la concentración de cada enjuague, ya que a cada una se le puede aplicar un diferente método de tratamiento y lograr distintos niveles de remoción.

Es importante marcar esta separación de corrientes, ya que la dilución con otros efluentes, para cumplir con la concentración establecida en la norma, no resuelve el problema en cuanto a la cantidad de metal eliminado.

Antes de establecer el método a seguir durante el tratamiento es necesario caracterizar el agua residual a tratar. Una vez hecho esto, con las bases teóricas y bibliografía expuestas hasta esta sección se podrá seleccionar la metodología de tratamiento y las condiciones del mismo, objetivos del siguiente capítulo.

4 CARACTERIZACION Y METODOLOGIA

Antes de iniciar la experimentación es necesario conocer las características del agua a tratar. Para ello se aplican métodos estándares que describen el proceso que debe seguirse para caracterizar los efluentes. Con base en estas características puede seleccionarse el método de tratamiento en el que se incluye la dosificación de diferentes productos. En este capítulo se exponen los resultados de análisis del agua a tratar así como la metodología de experimentación.

4.1 PROCEDENCIA DE LAS MUESTRAS

Las muestras de agua residual que se estudiaron provienen de una industria dedicada a recubrimientos metálicos de cadmio, cromo, níquel y cinc, ubicada en el Distrito Federal.

El proceso de cromo es ampliamente utilizado y tienen un flujo constante al drenaje; en cambio, el proceso de cadmio sólo se utiliza una o dos veces a la semana, por la poca demanda del recubrimiento. Las muestras se extrajeron de los tanques de enjuague de estos dos procesos; para ello fue necesario agitar la solución para homogeneizarla. Se midieron, además, la temperatura y el pH en el que trabajan normalmente los enjuagues.

4.2 CARACTERIZACION

4.2.1 Preservación de muestras

Por las características de concentración y pH, las muestras se conservaron en recipientes de polietileno cerrados a temperatura ambiente. Algunas muestras recibieron un pretratamiento según el tipo de análisis que se fuera a realizar, en cuyo caso se indica el procedimiento.

4.2.2 Características del agua residual

Para caracterizar la muestra de agua a tratar se homogeneizó la solución y se midieron los parámetros indicados en la tabla 4.1, con los métodos explicados en la sección 4.3.

En el caso de la solución de cadmio, por contener sólidos sedimentables, se determinaron las características de la muestra después de agitarla y del sobrenadante después de un tiempo de sedimentación de una hora [6].

TABLA 4.1 CARACTERISTICAS DEL AGUA RESIDUAL DE BAÑOS ELECTROQUIMICOS DE CADMIO Y CROMO

PARAMETROS	SOLUCION DE CADMIO	SOLUCION DE CROMO	SOBRENADANTE DE CADMIO
PH	11.74	1.5	11.74
Turbiedad ¹	57	1.07	12.0
Conductividad ²	15000	950	15000
Sólidos totales ³	9528	902	
Sólidos no filtrables ³	212	31	2120
Sólidos solubles ³	7408	76	7408
Sólidos sedimentables ⁴	144	-	
Cadmio ³	600	-	450
Cromo hexavalente ³	-	2870	
Cromo total ³	-	3000	
Cianuros ³	1800	-	1,380
Fosfatos ³	7.79	3.4	3.78

1 NTU

2 μ hos

3 mg/l

4 ml/l

4.3 METODOS DE ANALISIS

Para escoger los métodos de análisis y los límites de concentración, se consultó el reglamento de SEDUE, Norma No. NTE-CCA-017/88) [40] y métodos descritos en los Standard Methods [6].

4.3.1 Potencial hidrógeno (pH)

El pH se determinó con un potenciómetro marca Hach, Digital pH-meter [6].

4.3.2 Turbiedad

Para determinar la turbiedad de las muestras se utilizó el método nefelométrico con el aparato Turner Designs Nephelometer, modelo 40.

4.3.3 Conductividad

Se determinó con el medidor de conductividad YSI Conductivity Bridge, Modelo 31 (Standard Methods 205 [6]).

4.3.4 Determinación de sólidos

La determinación de sólidos de las muestras se hizo según las especificaciones de los Standard Methods [6].

a) Sólidos totales (ST)

7

La concentración de sólidos totales se determinó por el método gravimétrico con una temperatura de secado entre 103 y 105°C [6]. Se utilizaron 100 ml de muestra homogeneizada por agitación. Los resultados se representan en la tabla 4.1.

b) Sólidos sedimentables

El agua residual de cadmio contienen una gran cantidad de sólidos sedimentables. Por medio de un cono Imhoff se determinó el volumen de sólidos sedimentables (1 hora de sedimentación). Sin embargo, se observó que dichos sólidos se compactaban en función del tiempo, por lo que se observó la reducción de volumen de sólidos hasta lograr un valor constante. El valor mínimo se alcanza en 29 horas con una relación de 93 ml de sólidos por litro de muestra, aunque los resultados indican que la variación es mínima después de 4 horas.

A diferencia de la solución de cadmio, la muestra de cromo sólo contiene sólidos disueltos.

c) Sólidos no filtrables

Para calcular los sólidos no filtrables se tomó una muestra bien

agitada de 50 ml de solución de cadmio y se filtró al vacío con un filtro de microfibras de vidrio; los sólidos atrapados en el filtro se colocaron en una estufa a 105°C para alcanzar sequedad total. La prueba se realizó por duplicado para comprobar los resultados. La tabla 4.2 representa dichos resultados.

TABLA 4.2 CONCENTRACION DE SOLIDOS SUSPENDIDOS (NO FILTRABLES) DE LAS MUESTRAS DE AGUA RESIDUAL

MUESTRA	PESO DE SOLIIOS (g)	SOLIDOS SUSPENDIDOS (%)	CONCENTRACION (g/l)
Cd(1)	0.1600	18.26	2.38
Cd(2)	0.1619	18.47	1.86
Cr(1)	0.0018	2.0	0.036
Cr(2)	0.0013	1.9	0.026

d) Sólidos filtrables

De las aguas madres resultantes de los sólidos suspendidos se determinaron los sólidos filtrables. Se tomó una muestra de 50 ml que se llevó a sequedad total a una temperatura de 105°C. Los resultados se resumen en la tabla 4.3.

TABLA 4.3 CONCENTRACION DE SOLIDOS FILTRABLES EN LAS MUESTRAS DE AGUA RESIDUAL

MUESTRA	PESO DE SOLIDOS (g)	PORCENTAJE EN ST (%)	CONCENTRACION (g/l)
Cd	0.6936	79.14	13.87
Cr	0.0380	42.2	0.76

4.3.5 Determinación de las concentraciones de cadmio y cromo

Las concentraciones totales de cadmio y cromo, en las respectivas muestras, se determinaron con la técnica de espectrofotometría de absorción atómica con flama aire-acetileno [6], [39].

Para determinar la concentración total de los metales en el agua residual, fue necesario disolver los sólidos que contenía, aplicando una digestión de ácido nítrico (Standard Methods 301 A) [6]. Para conocer la concentración de cadmio en el sobrenadante de la solución, primero se filtró en papel Whatman No. 2, y después, se digirió.

Para determinar la concentración de Cr(VI) en la solución se utilizó un método de titulación con sal de Mohr 17.33 N [24], el cual no es sensible a Cr(III).

4.3.6 Determinación de cianuros

Las muestras utilizadas para la determinación de cianuros se conservaron a pH mayor de 12, en recipientes cerrados y en un lugar obscuro [6].

Para la determinación se utilizó el método volumétrico de titulación con nitrato de plata 0.0192 N, utilizando como indicador yoduro de potasio al 1%.

Para evitar interferencias en su determinación, debe recibir un pretratamiento que consta de una destilación en medio ácido (Standard Methods 413 A) [6].

Los cianuros totales se determinaron extrayendo un volumen de 100 ml de solución de cadmio homogeneizada. La concentración de cianuros, en el sobrenadante, se determinó a partir de las aguas madres resultantes de la filtración de la muestra original en papel Whatman No. 2.

La concentración de cianuros en el agua tratada sólo se determinó en algunos casos, siguiendo el mismo procedimiento indicado.

4.3.7 Determinación de cianatos

Las muestras que se utilizaron para determinar cianatos se conservaron a pH mayor que 12, ya que bajo otras condiciones, los cianatos son inestables. Para medir la concentración de cianatos se utilizó un electrodo selectivo de amonio, para lo cual fue necesario hidrolizar los cianatos calentando moderadamente la solución a pH bajo (Standard Methods 413 J) [6].

4.3.8 Determinación de cloruros

Para la determinación de cloruros se utilizó el método argentométrico de titulación con nitrato de plata, (Standard Methods 408 A) [6]. La concentración de cianuros se registra como equivalente a cloruros; sin embargo, para las pruebas que se realizaron, se considera la concentración de cianuros como menor a 1 mg/l.

4.3.9 Determinación de fosfatos

La determinación de fosfatos se llevó a cabo por el método colorimétrico de vanadomolibdato de amonio (Standard Methods 425) [6]. Para dicha determinación es necesario que la muestra tenga un pretratamiento con una digestión de ácido persulfúrico, con el propósito de convertir todo el fósforo presente a ortofosfatos.

4.4 DISEÑO EXPERIMENTAL

Para establecer el diseño de experimento, es necesario determinar tanto las variables dependientes del proceso como las independientes.

Dentro de las variables independientes del proceso de remoción de metales pesados se pueden incluir: concentración inicial, pH óptimo de precipitación, agente modificador de pH, velocidad de agitación, tiempo de agitación, tiempo de sedimentación. Para el caso de cromo y cadmio deben considerarse algunas más, por la presencia de cromo hexavalente y cianuro, respectivamente; estas variables pueden ser: pH óptimo de reducción de cromo u oxidante de cianuro, agente reductor u oxidante, dosis de agente químico, tiempo y velocidad de agitación.

Las variables dependientes identificadas como respuesta del proceso de tratamiento de aguas residuales son: porcentaje de remoción, volumen de lodos producidos, turbiedad y conductividad.

Sin embargo, no todas las variables independientes producen efectos importantes en las dependientes. Por esta razón, y con base en el análisis de la información bibliográfica, se definieron sólo aquellas variables de mayor importancia.

TABLA 4.4 DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LAS PRUEBAS DE TRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL DE BAÑOS ELECTROQUIMICOS DE Cd Y Cr

VARIABLES	NIVELES		
Concentración inicial del metal	1	2	3
Dosis de reductor u oxidante	1	2	3
pH de reacción	1	2	3
pH de precipitación	1	2	3
Temperatura de reacción	1	2	
CONDICIONES CONSTANTES			
Velocidad de agitación para la reducción u oxidación			
Velocidad de agitación en pH de precipitación			
Tiempo de reacción			
Tiempo de sedimentación			
VARIABLES MEDIDAS			
Concentración residual del metal			
Concentración residual de otros compuestos			
Sólidos sedimentables			
Turbiedad y conductividad			

4.5 CONDICIONES EXPERIMENTALES

Las pruebas de tratabilidad se llevaron a cabo con el equipo de jarras de seis unidades, en vasos con capacidad para un litro de muestra. Para modificar las condiciones específicas de cada prueba se

prepararon soluciones de ácido sulfúrico 1 M e hidróxido de sodio 1.25 M.

Como se indicó en capítulos anteriores, el agua residual fue de origen industrial, con una concentración inicial de 600 y 3000 mg/l de cadmio y cromo, respectivamente, la cual se diluyó en relaciones de 1:10 y 1:100 en ambos casos, para investigar la respuesta del tratamiento bajo diferentes concentraciones iniciales.

La velocidad de agitación seleccionada para las reacciones de óxido-reducción y para la agitación en el pH de precipitación fueron de 80 y 20 rpm, respectivamente [36]. La primera condición de mezclado se lleva a cabo a mayor velocidad para mejorar la reacción, mientras que la segunda velocidad debe ser menor para mejorar el crecimiento de flóculos. Para completar la experimentación, se consideró una hora de agitación para las reacciones de oxido-reducción, aunque para conocer el efecto que tiene sobre la concentración residual de los metales se realizaron pruebas complementarias con diferentes tiempos de agitación.

Las variables que se midieron para ambos casos fueron: concentración residual del metal, sólido sedimentables, turbiedad y conductividad.

Para la solución de cadmio se midieron, además, algunas

concentraciones residuales de cianatos y de cloro.

La elección de pH de precipitación, para ambos metales, se basó en gráficas de solubilidad como la que se representa en la fig. 2.1.

El tiempo de sedimentación, se considera también una variable importante; se tomó en cuenta no sólo para la compactación de los lodos formados, sino también para la reducción de concentración del metal presente. El volumen de lodos a diferentes tiempos se midió en conos Imhoff de 100 ml de capacidad a diferentes tiempos; mientras que para tener muestras y determinar la concentración del metal se tomaron alícuotas del vaso de un litro a diferentes tiempos, permaneciendo constante la profundidad de extracción de todas las muestras. El sobrenadante que se obtuvo después de una hora de sedimentación, se extrajo del vaso para análisis.

Los análisis de metales se llevaron a cabo por medio de espectrofotometría de absorción atómica.

4.5.1 Cadmio

Para oxidar el cianuro de cadmio se agregaron tres diferentes dosis de solución comercial de hipoclorito de sodio (50 g/l de cloro). Para conocer las diferentes dosis, se calculó por medio de las reacciones establecidas el volumen necesario de cloro para oxidar todo

el cianuro en solución hasta llevarlo a carbonatos, más un exceso de 25% por las reacciones laterales que se pudieran dar [36]. El volumen calculado con base en las reacciones 2.15-2.17 fue de 50 ml/l de muestra (2.5 g de cloro/l de muestra), sobre el que se hicieron variaciones.

Como se indicó en el capítulo 1, la reacción de oxidación de cianuros a cianatos debe llevarse a cabo en ámbito de valores de pH de 10.5 a 12, mientras que la de cianatos a carbonatos debe ser en un intervalo de pH entre 7 y 9 [36]. Durante las pruebas, esas reacciones se llevaron a cabo en una sola etapa, sin modificar el pH.

Con base en los criterios establecidos, las condiciones experimentales de cadmio se resumen en la tabla 4.5.

TABLA 4.5 CONDICIONES EXPERIMENTALES DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE UN BAÑO ELECTROQUIMICO DE CADMIO

VARIABLES	NIVEL		
concentración inicial de cadmio (mg/l)	60	600	
dosis de hipoclorito*			
pH de oxidación de cianuros	9	10	11
pH de precipitación de Cd	8	9 ₀	10
temperatura (°C)	21	30	

* Para la adición de cloro se usaron diferentes dosis según la concentración inicial de cadmio; para 60 mg/l de Cd fueron 300, 500 y 700 mg/l de cloro, mientras que para 600 mg/l fueron 3000, 5000 y 6000 mg/l

Con una dosis adecuada de cloro, el cianuro se oxida a cianato durante los primeros 10 minutos de reacción, reduciéndose la concentración a un valor menor de 0.1 mg/l [33]. Por el alto riesgo y la complejidad que representa realizar el análisis de concentración de cianuro, para el caso específico que se estudia, se consideró como válida la información bibliográfica y sólo se midieron concentraciones de cianuro en aquellas pruebas que se consideró necesario hacerlo.

4.5.2 Cromo

La etapa de reducción debe llevarse a cabo a pH ácido [37]. Siguiendo la recomendación, para las pruebas con sulfato ferroso se escogió un pH de 2 aunque la bibliografía [24] indica un umbral para un valor de 3.5. En el caso del tratamiento con hierro metálico se prefirió evaluar el comportamiento de la reacción a diferentes pH ácidos, (1.5, 2.0, 2.5 y 3.0).

La reacción de reducción con sulfato ferroso a pH 2 es prácticamente instantánea; sin embargo, para asegurar que se llevara a cabo completamente, se dejó reaccionar por 10 minutos. Para el caso de hierro metálico, la reacción es más lenta y el tiempo de la misma reacción se considera una variable importante.

A) Reducción con sulfato ferroso

La relación estequiométrica para la reducción de cromo con sulfato ferroso, Cr:Fe, es de 1:3, según la reacción 2.18. Sin embargo, para lograr los niveles de remoción suficientes y tener la concentración mínima, generalmente se necesita una relación mayor, que acelere la reacción, pero nunca una relación menor. Por esta razón, se probaron no sólo la relación estequiométrica, sino dos más: 1:5 y 1:7, siguiendo el mismo procedimiento para las tres condiciones de concentración.

b) Reducción con hierro metálico

Como fuente de hierro se utilizó fibra metálica de uso doméstico. En este caso no se puede hablar de una relación molar, ya que no todo el hierro se encuentra en contacto con la solución. Por esta razón, se estableció una relación área:volumen. La fibra tiene una área de $23.27 \text{ cm}^2/\text{g}$ con 87% de contenido de Fe y 2% de Cr. Para determinar la relación de hierro metálico:concentración de cromo que favorece el tratamiento se hicieron pruebas con 10 diferentes pesos de fibra. Representando la concentración residual contra el área de contacto de los resultados preliminares obtenidos, se seleccionaron tres diferentes áreas para cada concentración inicial de cromo.

Para activar la fibra metálica fue necesario eliminar el recubrimiento metálico u óxido formado en la superficie; para ello se sumergió durante 1 minuto en ácido sulfurico al 10%. Las condiciones experimentales identificadas para hacer las pruebas de tratamiento del agua residual con cromo se resumen en la tabla 4.6.

TABLA 4.6 CONDICIONES EXPERIMENTALES DE TRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL DE UN BAÑO ELECTROQUIMICO DE CROMO

VARIABLES	NIVEL		
Concentración inicial(mg/l)	30	300	3000
Dosis de agente reductor para:			
Sulfato ferroso ₂ (Cr:Fe)	1:3	1:5	1:7
Fe metálico (cm /l)*			
pH de precipitación	7	8	9
Temperatura (°C)	21	30	

*La relación de área de Fe por volumen no consevó una relación lineal con la concentración inicial de cromo: las relaciones que es probaron para 30 mg/l fueron: 42.0, 46.6 y 51.1 cm²/l, y para 300 mg/l de Cr fueron: 140, 279 y 419 cm²/l

La experimentación se llevó a cabo bajo las condiciones expuestas en este capítulo. Para establecer condiciones y recomendaciones sobre los parámetros involucrados y su influencia es necesario realizar un análisis de los mismo, tema del siguiente capítulo.

5 ANALISIS DE RESULTADOS

Con base en las condiciones experimentales expuestas en el capítulo anterior se realizaron las pruebas para cada metal. Además de completarse el diseño experimental, se realizaron pruebas complementarias para entender los diferentes fenómenos involucrados. Las pruebas experimentales se realizaron por duplicado y el análisis se basó en los promedios de los resultados.

5.1 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE CADMIO

En la tabla 5.1, figuras 5.1 y 5.2, se representan los resultados de las diferentes pruebas de cadmio.

TABLA 5.1 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE TRATAMIENTO DE LA SOLUCION DE CADMIO A TEMPERATURA AMBIENTE

CONC. INICIAL Cd (mg/l)	Cl2 (mg/l)	pH ox	9	10	11
		pH prec	CADMIO RESIDUAL (mg/l)		
60	300	8	55.489	52.345	49.376
		9	43.895	39.568	34.195
		10	56.692	53.308	48.439
	500	8	44.600	19.800	3.165
		9	21.230	0.850	0.363
		10	25.830	12.850	1.599
	700	8	17.150	8.467	3.985
		9	2.717	0.710	0.359
		10	35.167	4.533	2.096
600	3000	8	453.293	443.193	412.394
		9	447.833	428.000	361.667
		10	470.000	441.417	424.250
	5000	8	376.500	29.833	14.900
		9	330.167	7.000	0.450
		10	495.950	47.948	42.250
	7000	8	28.150	12.731	10.547
		9	13.933	6.130	6.283
		10	61.750	46.000	38.200

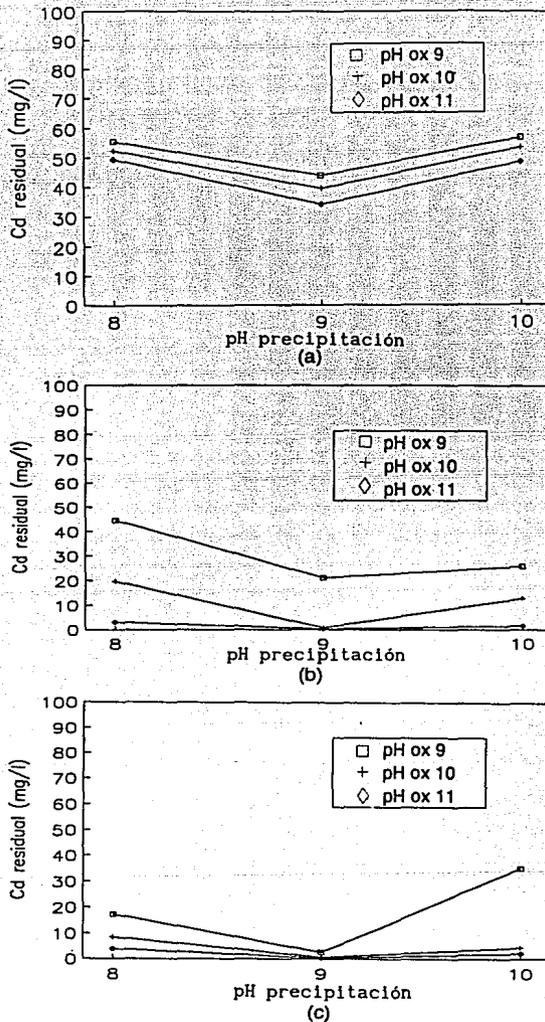


Fig. 5.1 Concentración residual de Cd en pruebas de tratamiento a 21°C, partiendo de una concentración inicial de Cd de 60 mg/l y dosis de Cl₂ de: (a) 300, (b) 500, (c) 700

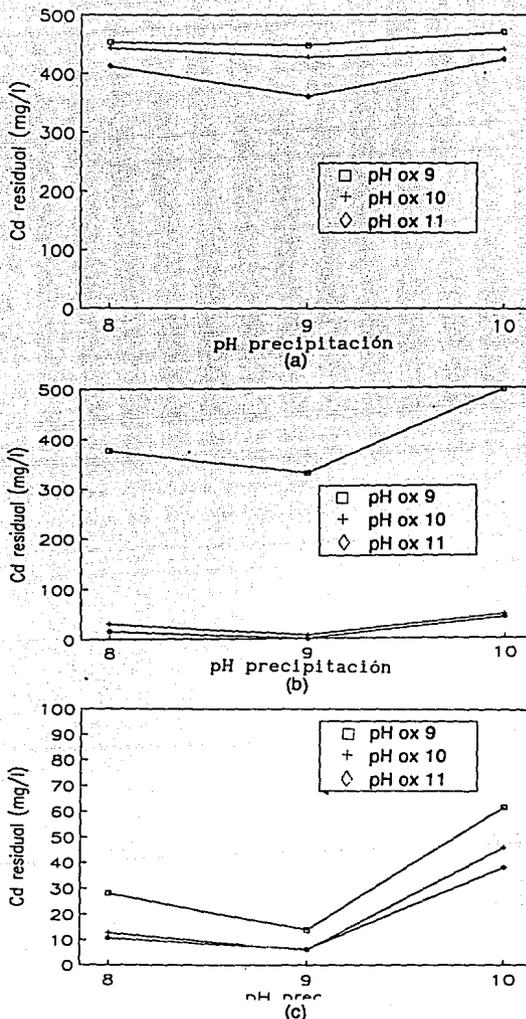


Fig. 5.2 Concentración residual de Cd en pruebas de tratamiento a 21°C, partiendo de una concentración inicial de Cd de 600 mg/l y dosis de Cl₂ de: (a) 3000, (b) 5000, (c) 7000

Para los dos casos de concentración inicial (60 y 600 mg/l) de cadmio, los resultados indican que la menor solubilidad del metal se obtiene a pH 9, la cual se incrementa ligeramente para pH 10 y notoriamente para pH 8.

Los resultados que se muestran en esta tabla indican, en términos generales, que el tratamiento de las soluciones de 60 y 600 mg/l de Cd sigue un comportamiento similar y el análisis que se hiciera de uno u otro caso sería equivalente para ambos. Para facilitar el análisis de resultados se observarán más detenidamente aquellas pruebas realizadas para 600 mg/l, ya que los cambios de concentración son más notorios.

La dosis de cloro produce un efecto importante sobre la concentración residual de cadmio; existen diferencias tan grandes como de 0.45 a 361.66 mg/l de Cd para pH de precipitación 9 y oxidación 11, al aplicar dosis de 5000 y 3000 mg/l de cloro, respectivamente. Para encontrar una explicación lógica se debe analizar otros parámetros, como son los cianuros y cianatos, posibles complejantes del metal. Por esta razón en las siguientes secciones se estudiarán los diferentes efectos sobre la concentración residual de cadmio.

5.1.1 Efecto de la concentración residual de cianuros

Las tablas 5.2 y 5.3 resumen los resultados de concentración

residual de cianuro y cianato, respectivamente, para pruebas partiendo de 600 mg/l de Cd a temperatura ambiente (21°C).

TABLA 5.2 CONCENTRACION RESIDUAL DE CIANURO EN PRUEBAS DE TRATAMIENTO DE LA SOLUCION DE 600 mg/l DE Cd A 21°C

Cl2 (mg/l)	pH ox	9	10	11
	pH prec	CIANURO RESIDUAL (mg/l)		
3000	9	328.50	559.60	692.40
5000	9	< 2.00	< 2.00	2.67
7000	9	< 2.00	< 2.00	< 2.00

TABLA 5.3 CONCENTRACION RESIDUAL DE CIANATO EN PRUEBAS DE TRATAMIENTO DE LA SOLUCION DE 600 mg/l DE Cd A 21°C

Cl2 (mg/l)	pH ox	9	10	11
	pH prec	CIANATO RESIDUAL (mg/l)		
3000	9	2.6	3.5	4.2
5000	9	< 1.0	1.5	2.8
7000	9	< 1.0	< 1.0	< 1.0

En la tabla 5.2 se puede observar que la concentración de cianuros, a pesar del tratamiento, todavía es muy alta para la dosis de 3000 mg/l de cloro, lo que indica que esta cantidad de cloro es insuficiente para destruir el complejo de cianato de cadmio, razón por la cual las remociones alcanzadas son menores al 40 por ciento. Para las dosis de 5000 y 7000 mg/l de cloro el cianato fue prácticamente destruido.

Al analizar los resultados de cianato residual se observan concentraciones muy bajas para todos los casos, lográndose poca mejoría conforme se incrementa la dosis de cloro empleada. La dosis de cloro con la que se obtiene la menor concentración de cianato corresponde a 7000 mg/l, sin embargo, la diferencia es tan pequeña comparada con la de 5000 mg/l que no podría afirmarse que la concentración es menor por efecto de dosis o por efecto de dilución.

5.1.2 pH de oxidación

El efecto del pH de oxidación también es importante. Para los tres casos de dosis de cloro, la mejor remoción se logra al llevar a cabo la oxidación de cianuro de cadmio a pH 11. En la dosificación de 5000 mg/l de cloro, a pH 9 de oxidación, se observan niveles de remoción comparables a los de 3000 mg/l, indicando la probabilidad de que en esta ocasión tampoco se logra la destrucción del complejo, ahora no por la baja dosis de cloro, sino por el bajo pH al que se

lleva a cabo la reacción (cabe recordar que la reacción de oxidación de cianuros es óptima en intervalos de 10.5 a 11.5 [35]).

Si se observan los niveles de concentración de cianuro para el caso mencionado se corrobora la baja eficiencia de la reacción a este pH. El comportamiento de los cianatos es inverso, ya que la reacción de cianuros a cianatos es más eficiente conforme se aproxima a pH 7 [36]. Dado que la concentración residual es tan baja, difícilmente podría afectar los resultados de cadmio por la formación de un complejo.

Al seguir la lógica hasta ahora expuesta, de que la mayor dosis de cloro destruye en mejor forma al complejo de cianuro, y que llevar a cabo la reacción de oxidación a pH 11 hace el proceso más eficiente, se podría considerar que las condiciones más favorables son 7000 mg/l de cloro a pH 11. Sin embargo, los resultados de cadmio residual nos indican que no es así, y que existe otro factor por analizar antes de hacer tal aseveración.

5.1.3 Concentración residual de cloro y cloruros

En la tabla 5.4 se pueden observar los valores de concentración de cloro residual para las diferentes pruebas a 21°C. Como indica esta tabla, cuando se utiliza una dosis de 7000 mg/l de cloro, queda

en solución una concentración mayor que 20 mg/l, comparada con 2 mg/l para las otras pruebas.

TABLA 5.4 CONCENTRACION RESIDUAL DE CLORO EN PRUEBAS DE TRATAMIENTO DE LA SOLUCION DE 600 mg/L DE Cd A 21°C

Cl2 (mg/l)	pH ox	9	10	11
	pH prec	CLORO RESIDUAL (mg/l)		
3000	9	< 2.00	< 2.00	< 2.00
5000	9	5.00	3.10	< 2.00
7000	9	68.00	45.00	23.00

La presencia de cloro en la solución permite la formación de cloruro de cadmio, ligeramente más soluble que el hidróxido o el carbonato. Para el caso en el que se dosifican 7000 mg/l de cloro la concentración de cadmio seguramente se encuentra en forma de cloruro, mientras que para 5000 mg/l, el metal se encuentra en forma de hidróxido soluble.

La tabla 5.5 resume los resultados de concentración residual de cloruros, donde al comprarlos con la concentración inicial de cloro se puede observar la proporción de éste que reacciona, ya que los cloruros son parte de los productos resultantes de las reacciones de

oxidación. De esta forma, la mayor concentración de cloruros se observa en la dosis de 7000 mg/l.

TABLA 5.5 CONCENTRACION RESIDUAL DE CLORUROS EN PRUEBAS DE TRATAMIENTO DE LA SOLUCION DE 600 mg/l DE Cd A 21⁰C

Cl2 (mg/l)	pH ox	9	10	11
	pH prec	CLORUROS EN SOLUCION (mg/l)		
3000	9	4533.12	4970.58	5569.84
5000	9	8654.64	9296.64	9739.76
7000	9	12916.83	13264.40	13576.00

Buscando la posibilidad de encontrar un punto intermedio entre la solubilidad del cloruro de cadmio y su hidróxido, se probó con una dosis intermedia de cloro (tabla 5.6). Al adicionar 6000 mg/l, las concentraciones de cadmio son similares a los casos anteriores y, aunque la concentración residual de cloro es de 5 mg/l, todavía es superior a la correspondiente en el tratamiento con 5000 ml/l.

**TABLA 5.6 RESULTADOS DEL TRATAMIENTO DE LA SOLUCION
 DE 600 mg/l DE Cd CON DOSIS INTERMEDIA DE CLORO DE
 6000 mg/l**

COMPUESTO	CONCENTRACION RESIDUAL (mg/l)
CADMIO	5.193
CIANUROS	2.523
CIANATOS	3.846
CLORO	18.394
CLORUROS	1098.84

Considerando como la mejor opción de remoción de cadmio, hasta este punto, aquella con dosis de 5000 mg/l de cloro y precipitación a pH 9, se realizaron pruebas complementarias de temperatura, tiempo de agitación y tiempo de sedimentación, para optimizar las condiciones.

5.1.4 Incremento de temperatura

Para observar si a 30°C nuevamente se tenían comportamientos similares entre las soluciones con 60 y 600 mg/l de Cd, se llevaron a cabo ambas pruebas en forma simultánea. La tabla 5.7 resume estos resultados. El incremento de temperatura mejora la remoción de cadmio para ambas condiciones de concentración inicial.

TABLA 5.7 EFECTO DE TEMPERATURA (30°C) DE REACCION SOBRE LA CONCENTRACION RESIDUAL DE Cd EN PRUEBAS DE TRATAMIENTO

CONC. Cd (mg/l)	Cl2 (mg/l)	pH ox	9	10	11
		pH prec	CADMIO RESIDUAL (mg/l)		
60	500	8	37.184	25.049	2.948
		9	6.200	0.360	0.298
		10	13.100	2.513	0.964
600	5000	8	392.558	23.426	12.298
		9	240.900	2.600	0.270
		10	344.000	13.800	2.970

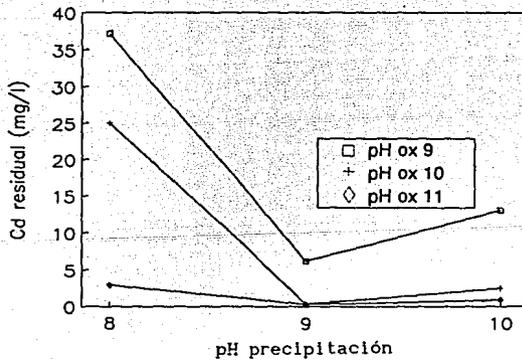


Fig. 5.3 (a) Concentración residual de Cd en pruebas de tratamiento a 30°C, partiendo de una concentración inicial de Cd y dosis de Cl2 60 y 500 mg/l respectivamente

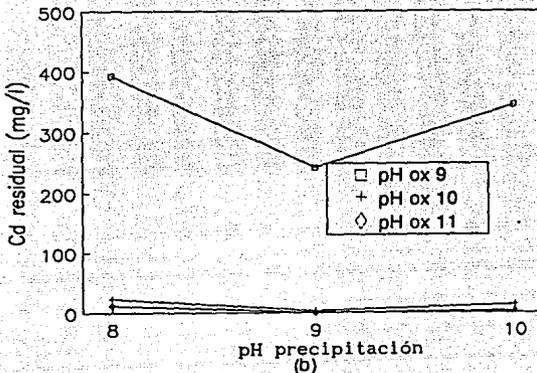


Fig. 5.3 (b) Concentración residual de Cd en pruebas de tratamiento a 30°C, partiendo de una concentración inicial de Cd y dosis de Cl₂ 600 y 5000 mg/l respectivamente

Al observar las concentraciones de cianuro y cianato (tabla 5.8), parece que la reducción en la concentración de cadmio podría deberse a que las reacciones de oxidación del cianuro mejoran con la temperatura. Al tratar el agua a una mayor temperatura el cloro es menos soluble, disminuyendo ligeramente su contenido en solución, no en forma muy exagerada como para no destruir los cianuros.

TABLA 5.8 EFECTO DE TEMPERATURA (30°C) EN LAS PRUEBAS DE TRATAMIENTO DE LA SOLUCION DE Cd SOBRE LA CONCENTRACION DE DIFERENTES PARAMETROS

COMPUESTO	CONCENTRACION RESIDUAL (mg/l)
CIANUROS	1.852
CIANATOS	2.385
CLORO	7.83
CLORUROS	8784.24

5.1.5 Tiempo de reacción

En todas las pruebas anteriores la solución de cadmio se dejó reaccionar durante una hora, para eliminar la posibilidad de que los resultados se vieran afectados por falta de tiempo de reacción y no por las variables medidas. Para conocer la influencia del tiempo de reacción sobre la concentración residual, se realizó una prueba bajo las mejores condiciones encontradas hasta el momento: 600 mg/l de Cd, 5000 mg/l de cloro, pH de oxidación de 11 y pH de precipitación de 9.

Los resultados se muestran en la tabla 5.9 pero, para analizarlos, quizás sea más fácil referirse a la figura 5.4.

5.9 EFECTO DE TIEMPO DE REACCION DEL TRATAMIENTO DE LA SOLUCION DE Cd SOBRE LA CONCENTRACION RESIDUAL

TIEMPO (min)	CADMIO RESIDUAL (mg/l)
10	355.74
20	156.85
30	54.77
40	21.87
50	3.90
60	0.45
70	0.44
80	0.42

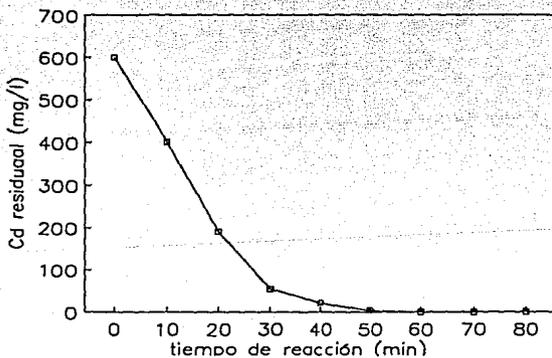


Fig. 5.4 Efecto del tiempo de reacción en pruebas de tratamiento de la solución de 600 mg/l de Cd, con dosis de Cl de 5000 mg/l a 21°C, pH oxidación 11 y pH de precipitación 9

En esta figura se puede observar que los cambios importantes de concentración se dan durante los primeros 30 minutos de reacción, a los 40 minutos se observa una tendencia al equilibrio, mientras que a partir de los 50 minutos, la concentración prácticamente no varía.

Al término de las reacciones de oxidación se midió el pH final para analizar el efecto que éste podría tener sobre la misma reacción. Para los tres valores de pH estudiados, se observó una ligera disminución de pH después de los primeros 15 minutos de reacción (de pH 11, 10 y 9 se redujo a 10.6, 9.7 y 8.8, respectivamente). Es probable que esta disminución se deba a los productos de la reacción de oxidación de cianatos a bicarbonatos.

5.1.6 Sólidos sedimentables

Durante las pruebas se observa la formación de dos diferentes precipitados; el primero, es un precipitado fino color blanco y, el segundo, es un flóculo ligeramente amarillo. El precipitado blanco se forma en aquellas pruebas en que se logran los mayores niveles de remoción. Dependiendo del pH, el cadmio precipita en forma de carbonato o en forma de hidróxido [9], [28] (cabe recordar que al oxidar totalmente los cianuros se da la formación de carbonatos).

Buscando las características de los compuestos de cadmio se

identificó que el carbonato de cadmio es un precipitado blanco, mientras que el segundo es el hidróxido, flóculo con ligera coloración [38]. Esto no quiere decir que la precipitación en uno u otro caso es de carbonato o de hidróxido puro; para afirmar esto, sería necesario realizar un estudio microscópico de la estructura de los lodos formados.

El carbonato de cadmio es tan compacto que la sedimentación se lleva a cabo durante los primeros 10 minutos y su valor no excede los 80 ml/l para concentraciones iniciales de cadmio de 600 mg/l y, 30 ml/l en el caso de 60 mg/l. La precipitación de los flóculos de hidróxido formados es más lenta y después de 30 minutos todavía se observan cambios en el volumen. Al cabo de una hora, los sólidos sedimentables representan, aproximadamente, el 2% del volumen total. Este efecto también se detecta en la concentración residual del metal; para el primer caso, la concentración de cadmio permanece constante después de 10 minutos de sedimentación, mientras que para el segundo se observan variaciones, inclusive después de 40 minutos.

La tabla 5.10 muestra datos de cadmio después de filtrar la solución con diferentes tamaños de poro. Cuando las muestras se filtraron en papel Whatman No. 2, la concentración de cadmio disminuyó ligeramente comparada con la sedimentación de una hora, especialmente en los casos en que precipitó en forma de hidróxido. Al disminuir el poro del papel filtro para usar papel Whatman No. 5 no se encuentran

grandes diferencias de concentración. Cuando se utilizó filtro millipore de 0.45 μm con presión, la concentración en el sobrenadante aumentó para el caso de precipitado de hidróxido de cadmio, por la destrucción del flóculo formado. En el caso del precipitado de carbonato de cadmio no se observaron diferencias.

TABLA 5.10 EFECTO DE TAMAÑO DE PORO EN LA FILTRACION, EN UNA PRUEBA DE REMOCION DE 600 mg/l DE Cd A 21^oC

PRUEBA	CADMIO RESIDUAL (mg/l)		
	TIPO DE FILTRO (μm)		
	WHATMAN 8.25	4.50	MICROFIBRA 0.45
A	0.54	0.53	0.51
B	285.37	259.02	438.89

CONDICIONES DE LAS PRUEBAS: pH prec 9, dosis de cloro 5000 mg/l, pH ox: (A) 11, (B) 9

5.1.7 Consumo de reactivos

El consumo de ácido sulfúrico, H_2SO_4 1M, e hidróxido de sodio, NaOH 1M, para el caso de las pruebas de concentración inicial de cadmio de 600 mg/l, varían de 1 a 2 ml, y de 8 a 12 ml, respectivamente. El consumo es muy pequeño ya que el cambio de valor de pH sólo varía entre 8 y 12. El consumo para la concentración inicial de 60 mg/l de cadmio es aproximadamente la mitad.

Para los casos de mejor remoción, la conductividad se mantiene en un valor aproximado a 1400 μ mhos y la turbiedad cercana a 2 NTU. Sin embargo, se conserva un ligero color amarillo, resultado de la concentración de cloro residual, e inclusive de la posible formación de cloruro de cadmio.

5.2 ANALISIS DE RESULTADOS DEL TRATAMIENTO DE CROMO

5.2.1 Tratamiento con sulfato ferroso

La tabla 5.11 y fig 5.5, resumen los resultados de cromo residual después del tratamiento con sulfato ferroso.

TABLA 5.11 CONCENTRACION RESIDUAL DE Cr DESPUES DEL TRATAMIENTO CON $FeSO_4$

CONCENTRACION INICIAL DE CROMO (mg/l)	CROMO RESIDUAL (mg/l)			
	pH precipitación	Relación Cr:Fe		
		1:3	1:5	1:7
30	7	0.427	< 0.052	< 0.052
	8	0.216	< 0.052	< 0.052
	9	0.259	< 0.052	< 0.052
300	7	0.444	0.084	< 0.052
	8	0.209	0.063	< 0.052
	9	0.254	0.078	< 0.052

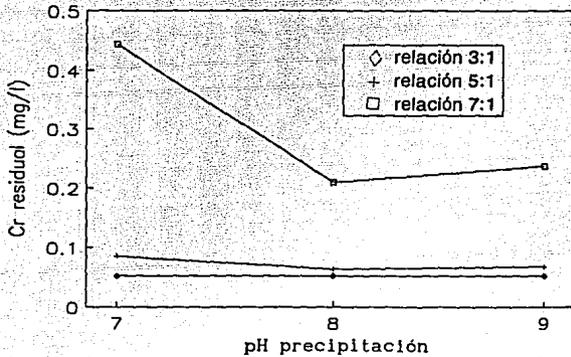
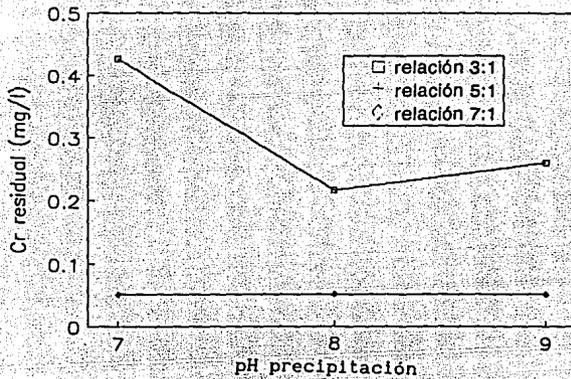


Fig. 5.5 Resultados de tratamiento de Cr con sulfato ferroso partiendo de una concentración inicial de Cr de: (a) 30, (b) 300 mg/l

En dicha tabla se observa, para las relaciones de Cr:Fe de 1:5 y 1:7, una remoción superior al 99%. Como complemento de la

sedimentación, las muestras se filtraron con papel Whatman No. 2 sin observarse cambios importantes de concentración, con respecto a la decantación. Los resultados representados en las fig. 5.5 muestran que la precipitación de cromo a pH 8 y 9 es semejante, de menor solubilidad, mientras que a pH 7 la solubilidad es mayor.

Con la relación estequiométrica de Cr:Fe 1:3, no se logran niveles aceptables de remoción, ya que la reacción de reducción es poco eficiente, quedando cromo hexavalente soluble en agua.

La tabla 5.13 resume los resultados de concentración de Fe en el sobrenadante de las pruebas de tratabilidad para cromo.

TABLA 5.12 RESULTADOS DE CONCENTRACION RESIDUAL DE Fe EN PRUEBAS DE TRATAMIENTO DE Cr CON SULFATO FERROSO

CROMO INICIAL (mg/l)	pH PREC	HIERRO RESIDUAL (mg/l)		
		RELACION Fe:Cr		
		3:1	5:1	7:1
30	7	2.485	19.476	25.387
	8	0.865	2.766	3.198
	9	1.139	3.357	5.358
300	7	65.440	87.387	105.388
	8	25.488	30.477	41.399
	9	27.765	31.935	43.197

Como era de esperarse, la concentración de Fe aumentó al incrementarse la relación Fe:Cr, alcanzando una concentración de 25 mg/l al tratar 30 mg/l de cromo, bajo las condiciones de pH 7 y relación 7:1. Al igual que para la precipitación de cromo, resulta más favorable hacer las pruebas en el intervalo de pH de 8 a 9 para disminuir dicha concentración.

Como se indicó desde un principio, la generación de lodos también es un factor importante para la selección de un tratamiento. Al observar los resultados de la tabla 5.13 se pueden comparar los sólidos sedimentables de estas pruebas.

TABLA 5.13 RESULTADOS DE SOLIDOS SEDIMENTABLES EN PRUEBAS DE TRATAMIENTO DE CR CON SULFATO FERROSO

CROMO INICIAL	pH PREC	SOLIDOS SEDIMENTABLES (ml/l)		
		RELACION Fe:Cr		
		3:1	5:1	7:1
30	7	50	65	70
	8	60	72	80
	9	58	70	75
300	7	400	440	480
	8	500	550	640
	9	490	550	630

El volumen de sólidos sedimentables es del orden de 8 ml/l cuando se trata agua residual conteniendo 30 mg/l de cromo y, como la lógica indica, el volumen de lodos se incrementa notablemente al tratar agua de concentración inicial 10 veces mayor, hasta alcanzar niveles cercanos al 65 % en volumen. El incremento en el volumen de sólidos no es proporcional a la concentración, posiblemente porque al existir más sólidos la oportunidad de compactación es mayor.

En términos generales, se observó que la sedimentación de los lodos se lleva a cabo en los primeros 20 minutos (Fig. 5.6), con el correspondiente proceso lento de compactación.

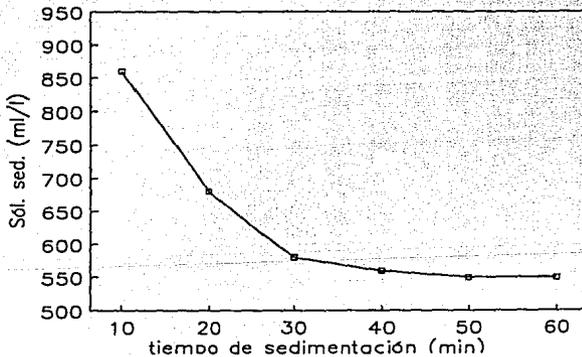


Fig. 5.6 Sedimentación de sólidos en pruebas de tratamiento de Cr con sulfato ferroso, partiendo de una concentración de 300mg/l de Cr y con una relación de 5:1 de Fe:Cr.

Siguiendo un comportamiento semejante al de los lodos, la concentración de cromo y hierro en el sobrenadante no varía notablemente después de 30 minutos de sedimentación; sin embargo, la espera es necesaria para facilitar la decantación del sobrenadante, especialmente cuando se trata de concentraciones iniciales cercanas a 300 mg/l. A pesar del tiempo de espera, la separación de sólidos del sobrenadante se dificulta por el gran volumen de lodos que se forman.

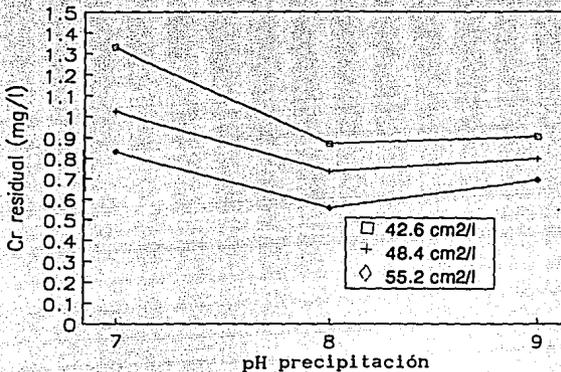
5.2.2 Tratamiento de soluciones de 30 mg/l con Fe^o

Siguiendo el procedimiento del inciso 4.5, los resultados de las pruebas con las tres relaciones área/volumen escogidas se resumen en la tabla 5.14 y se ilustran en la fig. 5.7.

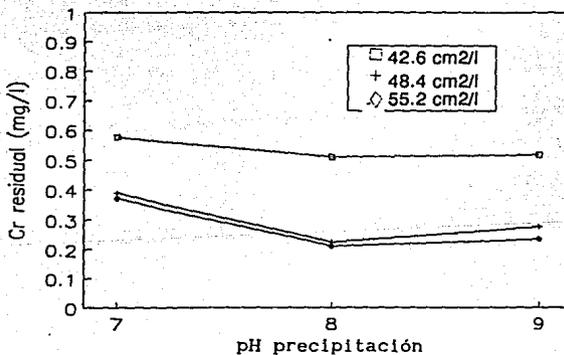
TABLA 5.14 CONCENTRACION RESIDUAL DE Cr DESPUES DEL TRATAMIENTO DE LA SOLUCION DE 30 mg/l CON Fe A LOS 30 min DE REACCION

TEMP. (°C)	pH prec	CROMO RESIDUAL (mg/l)		
		RELACION AREA/VOLUMEN 42 48.4 55.2 (cm ² /l)		
21	7	1.331	1.026	0.832
	8	0.870	0.736	0.556
	9	0.905	0.799	0.697
30	7	0.576	0.389	0.371
	8	0.510	0.224	0.211
	9	0.517	0.276	0.234

En la precipitación de cromo a pH 8 ó 9 se logran niveles de remoción prácticamente similares. En el caso de pH 7 la solubilidad es mayor, y en consecuencia, se obtiene menor remoción.



(a)



(b)

Fig. 5.7 Resultados del tratamiento de Cr con Fe, de una concentración inicial de 30 mg/l de Cr; (a) 21 (b) 30°C

Como se observa en las tabla 5.14 y en la Fig. 5.7, en todos los casos de remoción se supera el 95%. Al realizar las pruebas con una relación de $48.4 \text{ cm}^2/\text{l}$ de Fe durante 40 minutos a temperatura ambiente, se puede alcanzar una remoción tal que se obtienen concentraciones menores a 0.5 mg/l de cromo. El incremento de relación área/volumen mejora ligeramente la remoción durante los primeros 30 minutos, aunque a los 40 minutos las concentraciones residuales son prácticamente iguales.

Si el tratamiento se realiza a una temperatura de 30°C la concentración después de 30 minutos de reacción es menor que para 21°C , lo que indica que quizás es posible reducir el tiempo de reacción para el primer caso y lograr los mismos niveles de remoción que para el segundo. Todo dependerá de los niveles de tratamiento requeridos para la disposición del agua residual.

Al analizar los resultados de la tabla 5.15, la concentración de Fe se incrementa notablemente al aumentar el tiempo de reducción; aunque con la característica de que dicho elemento solamente se está disolviendo y no reduciendo al cromo, ya que no se incrementa en la misma proporción en que disminuye el cromo. Para ejemplificar esta situación, obsérvese la concentración de Fe después de 30 minutos de reacción a 21°C , pH 8 y $55.8 \text{ cm}^2/\text{l}$, que es cercana a 0.4 mg/l . Bajo las mismas condiciones, pero 10 minutos después, esta se incrementó hasta 2.3 mg/l ; el Fe aumentó en 475 %, mientras que el cromo, en los

mismo puntos, disminuyó solamente en un 27.73 % (de 0.376 a 0.274). Sin embargo, dichas concentraciones, no se comparan con las del tratamiento con sulfato ferroso, que son 10 veces mayores.

TABLA 5.15 CONCENTRACION RESIDUAL DE Fe EN PRUEBAS DE LA SOLUCION DE 30 mg/l DE Cr

TIEMPO REACCION (min)	pH PREC	HIERRO RESIDUAL (mg/l)		
		RELACION AREA/VOL		
		42.6	48.4	55.2
30	7	0.863	0.954	1.386
	8	0.346	0.386	0.596
	9	0.485	0.507	0.602
40	7	3.946	4.670	5.644
	8	1.996	2.300	3.965
	9	2.136	2.750	4.560

La generación de lodos se conserva en un valor promedio de 10ml/l a lo largo de todas las pruebas, sin observarse cambios notorios con respecto a la relación Cr:Fe o a los valores de pH de precipitación.

5.2.3 Tratamiento de soluciones de 300 mg/l con Fe^o

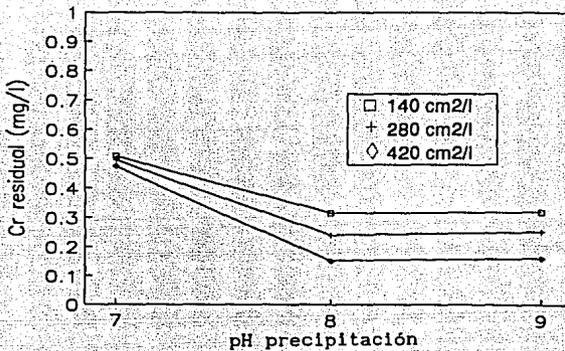
Con base en la experiencia de las pruebas de tratamiento de 30 mg/l de cromo, se seleccionaron nuevamente 3 diferentes relaciones

área/volumen para la concentración de 300 mg/l de cromo. La tabla 5.16 resume los resultados para 30 minutos de reacción, los cuales se representan en la fig. 5.8.

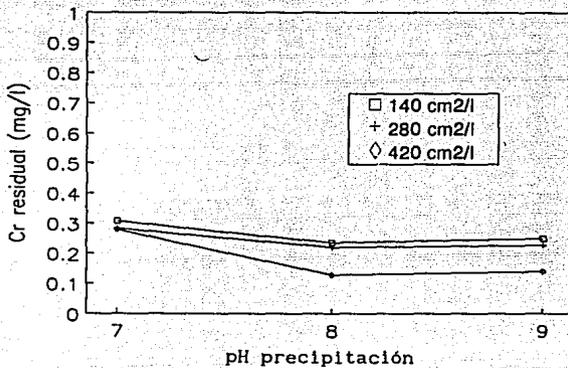
TABLA 5.16 CONCENTRACION RESIDUAL DE Cr DESPUES DEL TRATAMIENTO CON Fe METALICO DE 300 mg/l DE Cr A LOS 30 min DE REACCION

TEMP.	pH prec	CROMO RESIDUAL (mg/l)		
		RELACION AREA/VOLUMEN (cm ² /l)		
		140	279	419
21	7	0.508	0.495	0.473
	8	0.316	0.240	0.152
	9	0.317	0.250	0.159
30	7	0.307	0.282	0.278
	8	0.235	0.220	0.128
	9	0.249	0.227	0.140

Al observar la tabla se nota que los resultados, en términos globales, son semejantes por el comportamiento a los obtenidos en las pruebas de tratamiento de 30 mg/l de cromo, encontrándose valores residuales muy cercanos entre sí. Se conservan, también, las tendencias de favorecer la reacción con el incremento de temperatura e incrementarse la remoción a mayor relación área/volumen.



(a)



(b)

Fig. 5.8 RESULTADOS DEL TRATAMIENTO DE CROMO CON Fe DE UNA CONCENTRACION INICIAL DE 300 mg/l DE Cr

Al realizarse los experimentos para la concentración de 300 mg/l se observó que el pH inicial tendía a subir durante la reacción. Para cubrir el diseño experimental se controló el pH en su valor inicial.

(pH 2) agregando pequeñas dosis de ácido. Sin embargo este cambio de pH incita a investigar las razones y posibles efectos para mejorar la remoción.

a) Efecto del control de pH sobre la concentración residual de Cr

Para conocer el efecto que tiene el control de pH de la reacción sobre la concentración residual de cromo, se realizaron pruebas de tratamiento con diferentes relaciones área/volumen para la concentración de 300 mg/l de cromo, con 30 minutos de reacción, llevando la solución al pH inicial de 2 y dejando libremente que éste se modificara. En la tabla 5.17 se resumen los resultados logrados en esas pruebas comparados con los obtenidos en caso de controlar el pH.

TABLA 5.17 EFECTO DEL CONTROL DE pH EN EL TRATAMIENTO DE Cr CON Fe DE UNA CONCENTRACION INICIAL DE 300 mg/l DE Cr A 21°C

RELACION AREA/VOLUMEN (cm ² /l)	CROMO RESIDUAL (mg/l)	
	controlado	sin control
69.81	42.700	195.300
139.62	0.263	132.600
209.43	0.165	129.100
279.24	0.145	121.600
349.05	0.081	117.350
418.86	0.040	115.100

Como se observa en los resultados es notoria la diferencia entre controlar y no controlar el pH: en el primer caso la remoción es superior al 99%, mientras que para el segundo no alcanza ni el 60 %.

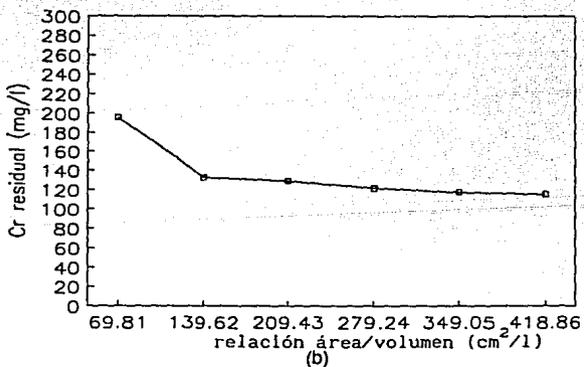
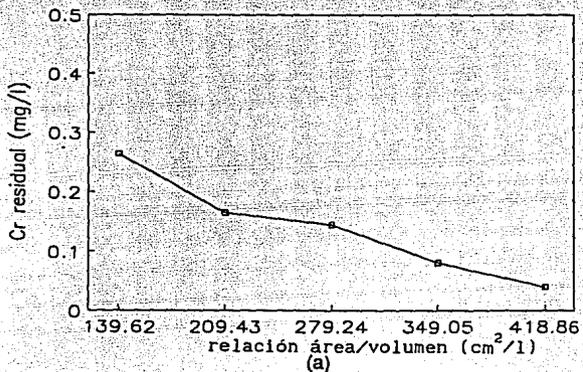


Fig. 5.9 Efecto del control de pH en el tratamiento de Cr con Fe para una concentración inicial de 300 mg/l de Cr a 21°; (a) pH controlado (b) sin control de pH

El valor final de pH para el caso en que no se controló fue en promedio de 3 al partir siempre de un valor inicial de 2. Para medir el efecto que podría tener un valor inicial diferente se realizaron experimentos con valores de pH de: 1.5, 2.0, 2.5 y 3.0, bajo dos condiciones: llevando la solución hasta el pH deseado de prueba sin controlarlo durante la reducción y, controlándolo mediante la adición de ácido durante la prueba. La precipitación fue a pH 8 y una relación de $140 \text{ cm}^2/\text{l}$ de Fe^0 , dosis en la que se observan cambios importantes. Los resultados se resumen en la tabla 5.18, Fig. 5.10.

TABLA 5.18 EFECTO DE pH DE REDUCCION EN LA CONCENTRACION RESIDUAL DE Cr EN EL TRATAMIENTO CON Fe PARA 300 mg/l DE Cr

pH red	CROMO RESIDUAL (mg/l)		
	TIEMPO DE REDUCCION (min)		
	30	40	50
sin control			
1.5	0.40	0.30	0.26
2	132.60	122.40	117.00
2.5	212.60	205.90	178.79
3	229.30	208.15	185.13
controlado			
1.5	0.310	0.268	0.193
2	0.316	0.280	0.204
2.5	196.700	176.600	164.100
3	243.830	215.180	201.430

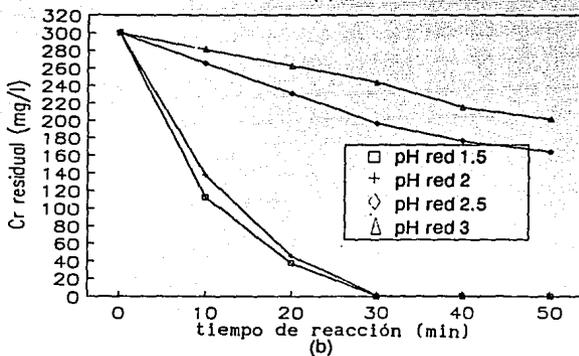
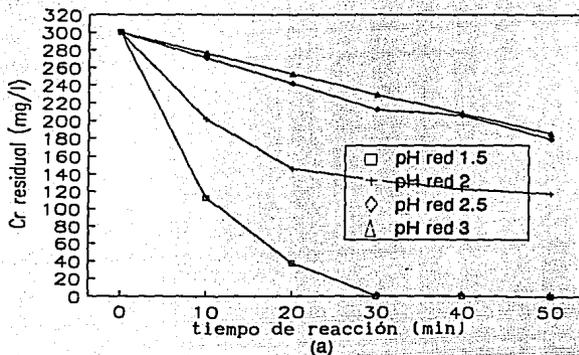


Fig. 5.10 Efecto de pH de reducción en el tratamiento de Cr con Fe metálico para 300 mg/l de Cr, con 140 cm²/l, precipitando a pH 8. (a) sin control de pH (b) pH controlado

En las pruebas en que no se controló el pH se midió la variación que tuvo éste durante la reacción. La Fig. 5.11 muestra como el pH

tiende a un valor de 2.8 después de 30 minutos de reacción. La concentración residual para los casos de pH inicial de 2.5 y 3 el comportamiento con respecto al tiempo es lineal; en cambio para pH 2 la concentración sufre una reducción importante durante los primeros 20 minutos, mismos en que el pH se mantiene cercano a 2.

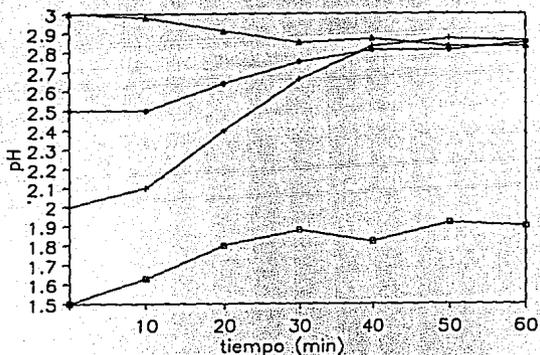


Fig. 5.11 Variación del pH de reducción en las pruebas de Cr con Fe.

Al incrementarse el pH, la reacción tiene un comportamiento similar a los casos de pH mayor. Para pH 1.5 no se observa esta tendencia ya que el cambio de pH es mínimo durante el proceso.

Para explicar el comportamiento de tratamiento por efecto de pH es conveniente recurrir a las reacciones que se llevan a cabo. De

acuerdo con las reacciones 2.19 y 2.20, existe un alto consumo de iones H^+ . En las soluciones que contienen 300 mg/l, suponiendo eficiencias del 100%, reaccionan 0.0054 moles de Cr, y, dado que por cada mol de cromo reaccionan 7 moles de H^+ , se requieren 0.0375 moles de H^+ . Para el caso de la solución de 30 mg/l, el consumo es 10 veces menor, y el cambio de pH resulta menos significativo.

Resumiendo el efecto de pH, las mejores remociones se dan a pH 1.5, con o sin control y 2.0 controlado. Bajo tales condiciones de prueba, el consumo de reactivos empieza a cobrar importancia, ya que para alcanzar dichos valores de pH es necesario agregar una cantidad considerable de ácido sulfúrico y posteriormente, sosa para llevar la solución al pH de precipitación.

b) Efecto de la limpieza de la superficie de Fe^0

Para estudiar el efecto de la posible desactivación de la superficie de reacción y buscando otras opciones para reducir el consumo de ácido y base, se pensó en un proceso en dos etapas con un pH inicial de 2. Por un lado reemplazando la fibra después de 15 minutos de reacción por una limpia sin modificar el pH de la solución y, por el otro modificando nuevamente el pH a un valor de 2 al reemplazar la fibra.

Los resultados obtenidos después de 30 minutos de reacción se resumen en la tabla 5.19 y se representan en la Fig. 5.12. Cuando se repone la fibra, sin modificar el pH, se logran remociones notoriamente mayores que en aquellas en que no se tiene ni reposición ni control de pH bajo las mismas relaciones área/volumen y tiempos de reacción (ver tabla 5.14). Esto permite concluir que sí existe una desactivación de la superficie de reacción por la formación de una doble capa, misma que impide el contacto entre Fe^0 y cromo hexavalente.

TABLA 5.19 EFECTO DE LA LIMPIEZA DE LA SUPERFICIE METALICA (REPOSICION) EN EL TRATAMIENTO DE Cr CON Fe , PARA 300 mg/l DE Cr A 21°C.

RELACION AREA/VOLUMEN (cm ² /l)	CROMO RESIDUAL (mg/l)	
	pH	
	sin control	controlado
69.81	21.34	2.708
139.62	9.34	0.328
209.43	5.16	0.208
279.24	2.97	0.138
349.05	1.28	0.085

Las concentraciones residuales de cromo en las pruebas en que se modificó el pH después de la reposición del metal son similares al

caso correspondiente donde se controla el pH. La adición suficiente de ácido para conservar un pH de 2, además de proporcionar los iones H^+ necesarios, reduce la formación de la doble capa, logrando mejores niveles de tratamiento.

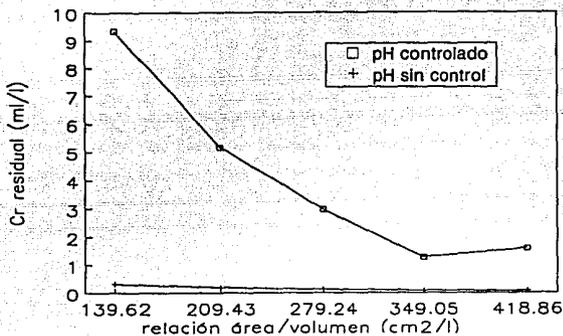


Fig. 5.12 Efecto de limpieza de la superficie sobre el Cr residual en pruebas de tratamiento con Fe, para 300 mg/l de Cr a 21°C

c) Concentración residual de Fe en las diferentes pruebas

La tabla 5.20 muestra los diferentes efectos que produce sobre la concentración residual de Fe el pH, la dosis de Fe metálico, el tiempo de reacción y la temperatura.

TABLA 5.20 EFECTOS SOBRE LA CONCENTRACION RESIDUAL DE Fe EN PRUEBAS DE TRATAMIENTO DE Cr CON Fe PARA 300 mg/l DE Cr

(a) EFECTO DE pH DE REDUCCION

pH RED	Fe RESIDUAL (mg/l)	
	c/c pH	s/c pH
1.5	28.62	27.51
2	5.89	3.05
2.5	3.34	2.15
3	1.25	1.11

(b) EFECTO DE TEMPERATURA Y TIEMPO DE REDUCCION

pH PREC	Fe RESIDUAL (mg/l)	
	21°C	30°C
7	16.55	17.8
8	5.89	7.85
9	5.77	6.93
TIEMPO REACCION		
30	5.89	4.85
40	7.31	5.49
50	10.30	6.83

(c) EFECTO DE RELACION AREA/VOL

RELACION AREA/VOL (cm ² /l)	Fe RESIDUAL (mg/l)
69.81	3.99
139.6	5.89
209.4	9.56
279.2	16.20
349.0	25.37
418.8	31.87

Después de 30 minutos de reacción la disminución de concentración de cromo con respecto al tiempo es muy baja, indicando que se puede considerar como un tratamiento posterior. Sin embargo, la concentración de Fe se incrementa en alta proporción durante este mismo tiempo.

La concentración de hierro disminuye con respecto al pH de precipitación, observándose un cambio considerable entre pH 7 y 8, y mínimo entre 8 y 9. Debido a esa diferencia, la precipitación puede llevarse a cabo a pH 8 para favorecer la remoción de cromo y no tener una alta concentración de hierro disuelto.

El incremento en la relación área/volumen tiene un efecto directamente proporcional al aumento de concentración de hierro en el sobrenadante. Sin embargo el incremento no es proporcional a la disminución de concentración de cromo.

Al disminuir el pH de reducción de Cr, existe mayor tendencia de Fe a disolverse. Aún cuando se tienen remociones muy similares para pH controlados de 1.5 y 2, se observa una concentración de Fe cinco veces más grande para el primer caso. La baja remoción que se tiene de cromo cuando la reacción se lleva a cabo a pH 3 se ve reflejada en una baja concentración de Fe en el sobrenadante.

En cuanto a la temperatura de reacción, la diferencia de concentración de Fe entre 21 y 30°C es muy pequeña, pero se observa que en todos los casos es menor. Esta información lleva al análisis de las reacciones que se llevan a cabo. En las reacciones se observa que la oxidación de 3 moles de Fe de su estado de oxidación 0 a +2, reducen 2 moles de cromo hexavalente; 3 moles de Fe vuelven a oxidarse para reducir 1 mol más de cromo. Con esta última reacción, se reduce el consumo de iones Fe. Si a menor temperatura se tiene un mayor consumo de iones Fe, quiere decir que la segunda reacción no se está llevando a cabo para los dos iones de Fe^{2+} producidos en la primera, lo que sí sucede a una mayor temperatura. Es posible que la segunda reacción se más sensible a los cambios de temperatura.

d) Sólidos sedimentables en diferentes pruebas de tratamiento

La diferencia de remoción de cromo para cada caso también se ve reflejada en el volumen de sólidos sedimentables. La tabla 5.21 resume los efectos sobre el volumen de sólidos sedimentables en diferentes pruebas.

En términos generales, el volumen de sólidos sedimentables para las pruebas de 300 mg/l de Cr se encuentra entre 500 y 600 ml/l de muestra. Para el caso de mayor remoción, pH 1.5 sin control y pH 2.0 controlado, el volumen varía entre el 50 y 60%. La diferencia de volumen entre pH 2 y 2.5, con y sin control, se debe a la baja

TABLA 5.21 EFECTOS SOBRE EL VOLUMEN DE SOLIDOS SEDIMENTABLES EN PRUEBAS DE TRATAMIENTO DE Cr CON Fe, PARA 300 mg/l DE Cr

(a) EFECTO DE RELACION AREA/VOLUMEN

RELACION AREA/VOL (cm ² /l)	SOLIDOS SEDIMENTABLES (ml/l)
69.81	600
139.62	650
209.43	660
279.24	680
349.05	540
418.86	480

(b) EFECTO DE TEMPERATURA

pH PREC	SOLIDOS SEDIMENTABLES (ml/l)	
	TEMPERATURA	
	21°C	30°C
7	520	535
8	650	670
9	655	655

(c) EFECTO DE CONTROL DE pH

pH REAC	SOLIDOS SEDIMENTABLES (ml/l)	
	c/c pH	s/c pH
1.5	630	620
2	480	650
2.5	250	120
3	130	115

remoción que se tiene para el segundo caso; de la misma forma para pH 3 de reacción, el volumen es 5 veces menor que para los casos de mejor remoción.

La relación área/volumen y temperatura de reacción tienen un efecto mínimo sobre los sólidos sedimentables, incrementándose ligeramente conforme aumentan estas variables.

La menor solubilidad, tanto de cromo como de hierro, a pH 8 y 9, se refleja en los lodos en un incremento de precipitado formado.

e) Consumo de reactivos durante el proceso de tratamiento

El consumo promedio de reactivos por litro de prueba son 6 ml de ácido suflúrico 1M para conservar un pH 2 durante toda la reacción y 35 ml de solución de hidróxido de sodio 1.25 M para llevar la solución al pH de precipitación. Estos valores son más elevados que aquellos para sulfato ferroso, donde se adicionan sólo 2 ml de ácido sulfúrico 1M y 5 ml de hidróxido de sodio 1.25 M.

5.2.4 El caso de 3000 mg/l de Cr

Como se habrá notado, no se han comentado los resultados obtenidos para el caso en el que se tienen 3000 mg/l de cromo. Se pensó separar este tema por lo extremo de sus resultados.

Quando dicha solución se trata con sulfato ferroso, deben agregarse 45 g/l de sulfato ferroso, en términos de la relación estequiométrica que, como se ha visto, no es la que da los mejores resultados, lo que indica un alto consumo de reactivo. Después del tratamiento, el volumen de lodos es tal, que impide la formación de un sobrenadante que pudiera liberarse. Esto implica que la solución debería tratarse exclusivamente como un lodo o que debería dejarse reposar por varias horas, lo que se refleja en costos de tratamiento. Si se habla de una filtración, esta sería muy lenta por el alto volumen de lodos. Las aguas madres obtenidas se encuentran dentro de los límites permisibles de cromo con un alto contenido de Fe.

Quando se trata la solución de 3000 mg/l de cromo con hierro metálico, el consumo de ácido y base se incrementa notablemente, por las razones explicadas en párrafos anteriores: el volumen de fibra metálica es tan grande, que impide una buena agitación y difícilmente, a pesar de mantener un pH, se logran remociones cercanas a los límites permisibles; con una relación área/volumen de $500 \text{ cm}^2/\text{l}$ y 60 minutos de reacción, de 3000 mg/l se redujo a la concentración de 1800 mg/l. Al sobrenadante de esa solución debería aplicársele un tratamiento similar al anterior, incluyendo las desventajas que presenta.

Quando la concentración del metal es tan elevada, puede pensarse en otro tipo de soluciones diferentes al sistema reducción-precipitación. En el Capítulo 3 se presentan alternativas

de recuperación de altas concentraciones de metales, como es el caso de la evaporación. En el caso de aguas residuales de cromo esta alternativa es recomendable, ya que se puede aprovechar la temperatura a la que se lleva el proceso.

5.3 Análisis estadístico de resultados de cadmio y cromo

Al estudiar las mejores condiciones de tratamiento se analizaron estadísticamente la influencia que cada parámetro tiene sobre la concentración residual de cadmio o cromo, según el caso. La tabla 5.22 resume este análisis para ambos metales.

TABLA 5.22 ANALISIS ESTADISTICO DE LAS MEJORES CONDICIONES DE TRATAMIENTO DE CADMIO Y CROMO

METAL	VARIABLE	VARIANZA	DESVIACION ESTANDAR	COEFICIENTE DE VARIACION	ERROR
CADMIO	pH ox	94.53	9.7	1.302	3.5
	pH prec	300.45	17.3	0.901	4.1
	DOSIS Cl	39811.37	199.5	1.627	3.2
	TEMPERATURA	0.05	0.0225	0.625	5.0
	TIEMPO DE REACCION	2.64	1.63	1.025	3.9
CROMO	pH red	12089.95	110.45	1.202	5.2
	pH prec	0.014	0.11	0.3533	4.1
	RELACION AREA/VOL	0.005	0.072	0.517	2.5
	TEMPERATURA	0.011	0.106	0.274	3.8
	TIEMPO DE REACCION	0.002	0.046	0.172	4.3

6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los resultados obtenidos en el Capítulo 5 y el análisis de la información han permitido establecer las mejores condiciones de tratamiento para las soluciones de cadmio y cromo con los procesos descritos. Como búsqueda de mejores opciones se estableció, además, la comparación de ventajas y desventajas de las nuevas propuestas con los procesos tradicionales.

6.1 CADMIO

Para llevar a cabo el tratamiento de aguas residuales con alto contenido de cianuro de cadmio en una sola etapa de oxidación, es necesario controlar las siguientes variables:

- Para oxidar de 180 a 1800 mg/l de cianuro debe agregarse una dosis de Cl_2 tal que se tenga una relación $\text{Cl}_2:\text{CN}^-$ de 25:3 (500 y 5000 mg/l de Cl_2 , respectivamente).
- La oxidación debe llevarse a cabo a pH 11.
- El tiempo mínimo de reacción es de 50 minutos a 20°C .
- La mayor precipitación de cadmio se logra a pH 8.

Bajo estas condiciones la remoción de cadmio es del 99.9 %, logrando concentraciones residuales de 0.363 y 0.450 mg/l para concentraciones iniciales de 60 y 600 mg/l, respectivamente. Un incremento de temperatura de 10°C reduce estas concentraciones residuales hasta 0.270 y 0.298 mg/l de Cd. Es conveniente continuar estudiando este fenómeno para confirmar si desde el punto de vista técnico-económico vale la pena la remoción con incremento de temperatura.

El tratamiento de cianuros con hipoclorito de sodio trae como consecuencia un alto contenido de cloruros y sodio. Estos iones podrían eliminarse con el uso de otros oxidantes tales como Cl_2 gaseoso u ozono, o tal vez sustituirlo por hipoclorito de calcio.

La Fig. 6.1 representa el diagrama de proceso para el tratamiento de soluciones de cianuro de cadmio, que podría llevarse a cabo tanto en forma intermitente como continua, con base en los resultados de este estudio.

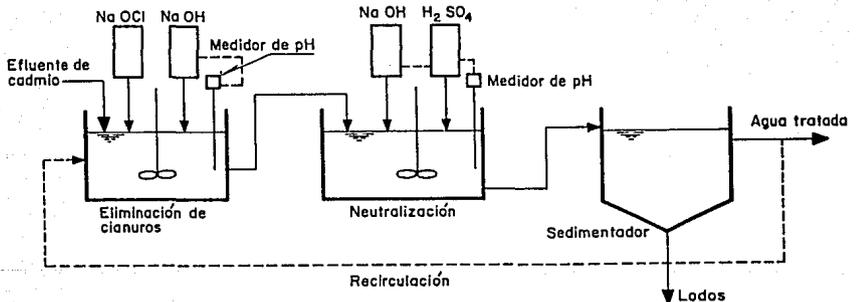


Fig. 6.1 Diagrama de proceso para el tratamiento de efluentes de cadmio cianurado

El proceso de remoción en una sola etapa representa algunas ventajas sobre el de dos etapas, como las que se citan en la tabla 6.1.

TABLA 6.1 COMPARACION DEL TRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL DE SOLUCIONES DE CIANURO DE CADMIO EN UNA SOLA ETAPA CON RESPECTO AL DE DOS ETAPAS

COMPARACION	CONDICION	
	UNA ETAPA	DOS ETAPAS
Menor consumo de oxidante (g de Cl ₂ /g de CN ⁻ oxidado)	2.77	3.15
Menor tiempo de reacción (min)	50.0	120.0
Se controla un solo valor de pH durante la reacción	pH 11	pH 10.5 y pH 7.5
Mayor consumo de ácido	0.64 g	0.312 g
Menor consumo de base	0.48 g	3.00 g

6.2 CROMO

Para lograr las menores concentraciones residuales de cromo con el tratamiento de Fe⁰, es necesario que el proceso se lleve a cabo bajo las siguientes condiciones:

- Controlar el valor de pH en 2 durante la reacción.

- Llevar a cabo la reducción con una relación área/volumen mínima de $0.46 \text{ cm}^2/\text{g}$ de cromo (140 m^2 de fibra/l de solución para 300 mg/l de Cr).
- El tiempo óptimo de reacción es de 30 minutos a 21°C .
- Precipitar el cromo reducido a pH 8.

Al realizar el tratamiento en las términos descritos, las concentraciones de 30 a 300 mg/l de cromo pueden reducirse hasta 0.316 mg/l . Un incremento en la relación área/volumen puede mejorar la remoción pero también incrementa notablemente el contenido de Fe en solución (ver tabla 5.21). Si la reacción se lleva a cabo a 30°C la concentración se reduce hasta 0.235 bajo las mismas condiciones.

El exceso de lodos generados en el proceso invita a estudiar la mejora del tratamiento al sustituir la sedimentación por filtración, ya que el volumen de agua recuperada representa el 40% del volumen inicial. Por esta razón, para concentraciones tan altas como 300 mg/l , aunque este tratamiento logre la remoción, debe buscarse la posibilidad de recuperar el metal regenerando el baño electroquímico (ver Capítulo 3) y sólo aplicar el tratamiento en casos necesarios.

Con base en los resultados obtenidos, en la fig. 6.2 se conceptualiza el diagrama de proceso recomendado para el tratamiento,

recordando la posibilidad de sustituir el sedimentador por filtros prensa.

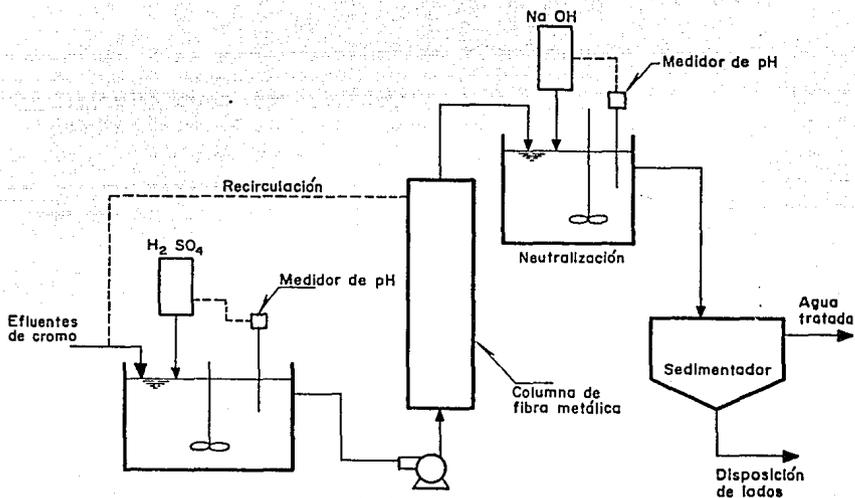


Fig. 6.2 Diagrama de proceso del tratamiento de efluentes de cromo en columna con fibra metálica

La tabla 6.2 representa una comparación de los procesos de tratamiento presentando las ventajas o desventajas del uso de Fe^0 en lugar de sulfato ferroso.

TABLA 6.2 COMPARACION DEL TRATAMIENTO DE SOLUCIONES DE CROMO CON Fe^0 CON RESPECTO AL DE SULFATO FERROSO

COMPARACION	$FeSO_4$	Fe^0
Mayores concentraciones residuales de cromo (mg/l)	<0.1	>0.1
Mayor tiempo de reacción (min)	10	30
El control de pH es necesario	no	si
Menor consumo de reductor (g/g de Cr reducido)	5 de Fe 25 de $FeSO_4$	20.05 * 466.66 cm ²
Menor concentración final de Fe (mg/l)	30.48	5.89
Mayor consumo de ácido (g)	0.903	1.92
Mayor consumo de base (g)	1.263	5.83

NOTA: Por cada gramo de Cr debe conservarse este peso de fibra, sin embargo con la limpieza en ácido la misma fibra puede reutilizarse para una nueva corriente, disminuyéndose aún más el consumo de reductor.

De acuerdo con los resultados de tratamiento obtenidos para remover cadmio y cromo, el agua tratada puede disponerse según la norma NTE-CCA-031/91 en drenaje ya que contienen una concentración menor a 0.5 mg/l. Para disponerla directamente en cuerpos de agua, según norma NTE-CCA-017/90, deberá recibir un segundo tratamiento que reduzca aún más la concentración hasta 0.1 mg/l.

6.3 TRATAMIENTO CONJUNTO DE METALES

Después del estudio que se realizó para tratar cadmio y cromo por separado, se propone, como alternativa conjunta de tratamiento, un proceso en que sean removidos ambos metales. Esta alternativa quizás reduzca los costos fijos y de operación, sin embargo, restringe la posibilidad de recuperar y reutilizar los metales.

La figura 6.3 representa el diagrama de flujo que se propone para cumplir esta posibilidad. El diagrama de la figura 6.3 solamente considera aquellos efluentes de los procesos de cadmio y cromo, sin embargo, podría ampliarse para tratar aguas de otros efluentes como son los de cinc, níquel o cobre. La tabla 6.3 muestra los diferentes valores de pH a los que se debe llevar a cabo la precipitación de estos metales.

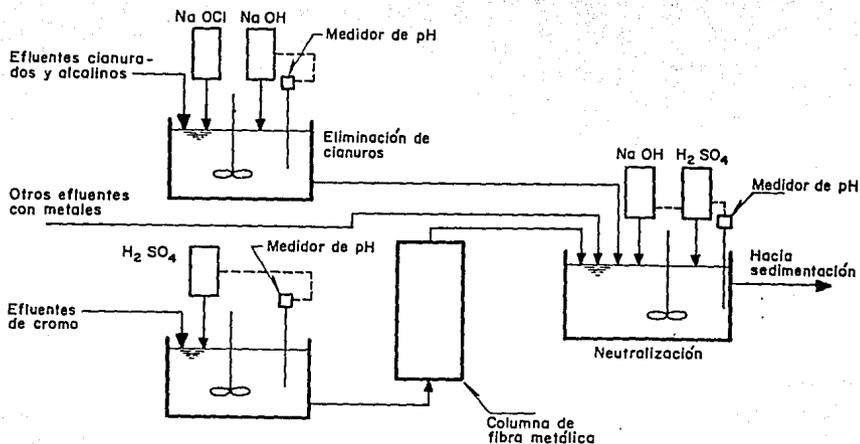


Fig. 6.3 Diagrama de proceso del tratamiento conjunto de metales

TABLA 6.3 VALORES DE pH PARA PRECIPITAR DIFERENTES METALES [33]

METAL	pH
cadmio	9
cinc	8.5
cobre	9-10
cromo	8
níquel	>9.5

Antes de concluir, cabe mencionar que, aunque la experimentación se hizo a nivel laboratorio, las condiciones de tratamiento deberán verificarse y evaluarse a nivel piloto antes de plantearse en un prototipo.

- [7] Tirado, D., CONTAMINACION DE LAS AGUAS SUPERFICIALES POR METALES PESADOS Y SUS EFECTOS EN SUELOS DE CULTIVO (sin referencia)
- [8] Camp, L., WATER AND ITS IMPURITIES, Renhold, pp. 98-99, 1968
- [9] Patterson, C., Allen, D., Scala, T., CARBONATE PRECIPITATION FOR HEAVY METALS POLLUTANTS; J. WPCF , pp. 2397-2409, 1977
- [10] Bowers, A., Chin, G., Huang, C., PREDICTING THE PERFORMANCE OF A LIME-NEUTRALIZATION/METAL PRECIPITATION PROCESS FOR THE TREATMENT OF SOME HEAVY METAL-LADEN INDUSTRIAL WASTEWATER, Proc. of USA 13 th Mid-Atalantic Industrial Waste Conference, Ann Arbor, 1981
- [11] Englande, A., Reimers, R., CAPABILITY OF WASTEWATER TREATMENT PROCESSES FOR HEAVY METALS REMOVAL, (sin referencia, aprox. 1979-1980)
- [12] Maruyama, L., Hannah, T., Cohen, M., METAL REMOVAL BY PHYSICAL AND CHEMICAL TREATMENT PROCESSES, J. WPCF, 47-5, pp. 962-975, 1975
- [13] Jone, A., Hall, A., REMOVAL OF METAL IONS FROM AQUEOUS SOLUTION BY DISSOLVED-AIR FLOTATION, Filtr. Sep., pp. 386-390, 1981,

- [14] Peters, R., Ku, Y., THE EFFECT OF TARTRATE, A WEAK COMPLEXING AGENT, ON THE REMOVAL OF HEAVY METALS BY SULFIDE AND HYDROXIDE PRECIPITATION, Particulate Sci. Tech., pp. 421-439, 1988
- [15] Srivastava, S., Bhattacharjee, B., Tyagi, R., Pant, N., Pal, N., STUDIES ON THE REMOVAL OF SOME TOXIC METAL IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS AND INDUSTRIAL WASTE. PART I (REMOVAL OF LEAD AND CADMIUM BY HYDROUS IRON AND ALUMINIUM OXIDE), Env. Tech. Letters, pp. 1173-1185, 1988
- [16] Pavlova, V., Sigg, L., ADSORPTION OF TRACE METALS ON ALUMINIUM OXIDE: A SIMULATION OF PROCESSES IN FRESHWATER SYSTEMS BY CLOSE APPROXIMATION TO NATURAL CONDITIONS, Wat. Res., 22-13, pp. 1571-1575, 1988
- [17] Norkqvist, K., Benjamin, M., Ferguson, J., EFFECTS OF CYANIDE AND POLYPHOSPHATES ON ADSORPTION OF METALS FROM SIMULATED AND REAL MIXED-METAL PLATING WASTES, Wat. Res., 22-7, pp. 837-846, 1988
- [18] Takeuchi, Y., Arai, H., REMOVAL OF COEXISTING Pb^{2+} , Cu^{2+} AND Cd^{2+} IONS FROM WATER BY ADDITION OF HYDROXYAPATITE POWDER, J. Chem. Eng. Japan, 23-1, 1990
- [19] Srivastava, S., Tyagi, R., Pant, N., ADSORPTION OF HEAVY METAL IONS ON CARBONACEOUS MATERIAL DEVELOPED FROM THE WASTE SLURRY GENERATED IN LOCAL FERTILIZER PLANTS, Wat. Res., 23-9, 1989

- [20] Rai, U., Chandra, P., REMOVAL OF HEAVY METALS FROM POLLUTED WATERS BY HYDRODICTYON RETICULATUM LINNO LAGERHEIM, *Sci.Total Env.*, pp. 509-515, 1989
- [21] Huang, C., Westman, D., Quirk, K., Huang, J., Morehart, A., REMOVAL OF CADMIUM (II) FROM DILUTE AQUEOS SOLUTIONS BY FUNGAL BIOMASS, *Particulate Sci. Tech.*, pp 405-419, 1988
- [22] Campbell, R., Martin, M., CONTINIUOS FLOW FEREMENTATION TO PURIFY WASTE WATER BY THE REMOVAL OF CADMIUM, *Wat.Air Soil Poll.*, pp. 397-408, 1990
- [23] Hannah, M., Jelus, T., Cohen, C., REMOVAL OF UNCOMMON TRACE METALS BY PHYSICAL AND CHEMICAL TREATMENT PROCESSES, *J. WPCF*, pp. 2297-2309, 1977
- [24] MANUAL TECNICO DEL AGUA, 4a. Edición, Degrémont, 2a. parte, 1979
- [25] Del Moral, L., TESIS PROFESIONAL DE LA FACULTAD DE QUIMICA, 1991
- [26] Faust, C., Aly, F., CHEMISTRY OF WATER TREATMENT, *Ann Arabor Science*, pp, 506-541, 1983

- [27] Coughlin, R., Deshaies, M., Davis, E., CHITOSAN IN CRAB SHELL WASTES PURIFIES ELECTROPLATING WASTEWATER; Env. Progress, 9-1, pp. 35-39, 1990
- [28] Benfield, D., Judkins, L., Weand, T., PROCESS CHEMISTRY FOR WATER AND WASTEWATER TREATMENT, Prentice-Hall, pp. 422-431, 1982
- [29] Nemerow, N., INDUSTRIAL AND HAZARDOUS WASTE TREATMENT, Reinhold Publishers, pp. 496-453, 1991
- [30] Semmens, S., Chang, P., SELECTIVE CYANIDE RECOVERY FROM WASTEWATER CONTAINING METAL CYANIDE COMPLEXES, Purdue University 43rd Industrial Waste Conference Proceedings, 1989
- [31] Shieh, C., Roethel, F., FIXATION OF SEWAGE SLUDGE AND FLY ASH; AN ALTERNATIVE METHOD FOR OCEAN DISPOSAL, Purdue University 42nd Industrial Waste Conference Proceedings, 1988
- [32] Davis, C., Sandy, L., ZERO SLUDGE ZERO DISCHARGE PRETREATMENT SYSTEMS FOR THE METAL FINISHING AND PLATING INDUSTRY, Purdue University, 44th Industrial Waste Conference Proceedings, 1990
- [33] Reisser, A., Lewin, D., COMPUTERIZED BATCH PROCESS FOR OPERATING ELECTROPLATING WASTES, Env. Progress, 10-3, pp. 234-247, 1991

- [34] Ramírez, M., Koch, T., RECYCLING UNDILUTES DRAGOUT FROM TOXIC PLATING SOLUTIONS, Purdue University 37th Industrial Waste Conference Proceedings, 1982 (pp.173-180)
- [35] METAL FINISHING GUIDEBOOK DIRECTORY, Metals and Plastics Publications, Inc., pp. 112-124, 1976
- [36] Butcher, B., Minear, B., Robinson, R., DESTRUCTION OF CADMIUM CYANIDE WASTE BY ALKALINE CHLORINATION TREATMENT,
- [37] Bowers, A., Ortiz, C., Cardozo, R., IRON PROCESS FOR TREATMENT OF Cr(VI) WASTEWATERS, Purdue University 41st Industrial Waste Conference Proceedings, pp. 465-473, 1987
- [38] Perry, CHEMICAL ENGINEERING HANDBOOK, 6a. Edición, McGraw Hill, 1987
- [39] MANUAL DEL ESPECTROFOTOMETRO DE ABSORCION ATOMICA, Perkin Elmer
- [40] NORMA TECNICA ECOLOGICA NTE-CCA-031/91, SEDUE
- [41] NORMA TECNICA ECOLOGICA NTE-CCA-017/92, SEDUE