

## CAPITULO II

### PROCESOS FISICOQUIMICOS QUE SE UTILIZAN PARA EL TRATAMIENTO DE RESIDUOS PELIGROSOS

Este tipo de proceso involucra el uso de reacciones químicas para transformar las corrientes residuales peligrosas en sustancias menos peligrosas, así como tratamientos físicos para facilitar su separación; puede fomentar la recuperación de los recursos de las sustancias peligrosas, por lo que puede emplearse para obtener subproductos útiles y efluentes residuales ambientalmente aceptables (Wentz, 1989).

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

#### 2.1 PRECIPITACION QUIMICA

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

##### 2.1.1 Aplicación a los residuos peligrosos.(Chung, 1989)

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

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

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

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

### 2.1.2 Descripción del proceso. (Chung, 1989)

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

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

Es importante para los objetivos de esta tecnología de tratamiento considerar las siguientes reglas de solubilidad que indican la solubilidad en agua de los compuestos inorgánicos comunes (Ayres, 1970).

1. Las sales de sodio, potasio y amonio son solubles. Los nitratos, nitritos, cloratos y acetatos son solubles; el nitrito de plata es relativamente poco soluble.

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

3. Los sulfuros son insolubles, excepto los alcalinos, alcalinotérreos (calcio, estroncio, bario) y magnésicos.

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

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

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

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

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

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

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

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

#### 2.1.2.1 Precipitación de hidróxidos.

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

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

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



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

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

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

la solubilidad de un hidróxido metálico puede ser mínima, en otro puede ser relativamente alta. En la mayoría de los casos, un pH entre 9 y 11, seleccionado en base a pruebas o experiencias de operación con el residuo, produce una calidad del efluente aceptable.

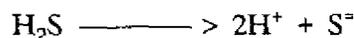
Para residuos que contengan varios metales, pueden requerirse más de un estado de precipitación con diferentes puntos de control de pH para remover todos los metales de interés a los niveles descados. De otra manera se requerirá de un precipitado alternativo (Chung, 1989).

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

### 2.1.2.2 Precipitación de sulfuros.

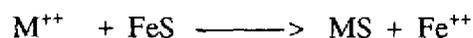
La separación de los cationes por precipitación como sulfuros se fundamenta en los mismos principios que la separación como hidróxidos (Resta et. al., 1984).

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

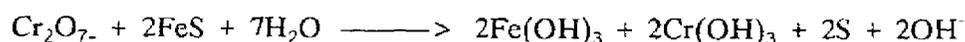


está marcadamente influenciado por la concentración de ion hidrógeno en la disolución. Ajustando el pH de la disolución se puede, por tanto, controlar la precipitación de los sulfuros (Ayes, 1970).

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



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



Se utilizan varias fuente de sulfuros, como el sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) o el hidrosulfuro de sodio ( $\text{NaHS}$ ); que son solubles y el sulfuro ferroso ( $\text{FeS}$ ) que es levemente soluble.

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

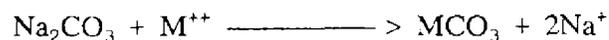
Una segunda desventaja de la precipitación de sulfuros es la liberación del exceso de sulfuros en el efluente, el cual requerirá un post-tratamiento. Es necesario un exceso de sulfuro para que se complete la reacción.

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

### 2.1.2.3 Precipitación de carbonatos.

Para algunos metales, por ejemplo, cadmio y plomo; la precipitación de carbonatos puede producir concentraciones de metal en el efluente comparables con aquéllas realizadas por precipitación de hidróxidos con los beneficios de un pH y una densidad de operación bajos y un lodo más filtrable. Se requiere un pH de 10 o mayor para la precipitación efectiva del hidróxido de cadmio y de hidróxido de plomo, pero pueden precipitarse como carbonatos a un pH de 7.5 a 8.5.

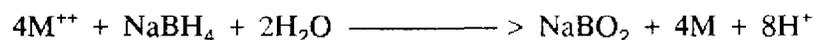
La precipitación de metales por carbonato de sodio (ceniza de soda o sosa comercial) se lleva a cabo como se muestra en el siguiente ejemplo, donde M representa el metal divalente: (Chung, 1989).



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

### 2.1.2.4 Precipitación por borohidruro de sodio.

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



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

a 11 la velocidad de reacción decrece. El pH óptimo se determina por medio de pruebas para balancear el uso del borohidruro contra el tiempo de reacción y la calidad del efluente.

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

#### 2.1.2.5 Cementación.

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

#### 2.1.2.6 Otros procesos de precipitación.

Existen otros procesos de precipitación que pueden considerarse para tratar residuos que contienen compuestos metálicos específicos, especialmente donde los residuos tienen un metal particular y se desea su recuperación. Entre éstos se encuentran los siguientes: Los cationes trivalentes como el hierro, aluminio y cromo pueden removerse selectivamente de una solución que contenga cationes monovalentes y divalentes por precipitación de fosfatos; el bario puede precipitarse como sulfato de bario que es estable e insoluble además de ser no-peligroso. El selenio puede recuperarse de soluciones residuales por reacción con dióxido de azufre para precipitar el selenio elemental, los seleniuros pueden removerse por precipitación como sales de seleniuro de hierro insolubles, y la plata puede precipitarse de la solución como cloruro de plata insoluble.

#### 2.1.3 Consideraciones de diseño (Chung, 1989).

Las consideraciones de diseño y las alternativas para el uso de la precipitación para el tratamiento de residuos peligrosos se asocian con los propios procesos de precipitación y con la naturaleza de los residuos peligrosos que contienen metales.

### 2.1.3.1 Segregación del residuo y pretratamiento.

En el diseño de un sistema de precipitación para residuos que se originan de una variedad de fuentes, se debe llevar a cabo un tratamiento de costo-efectividad si se segregan ciertos residuos. Muchos residuos que contienen metales que son tratables por precipitación también contienen cianuro que debe removerse no solo por los requerimientos de disposición, sino también por que éste actúa como un agente complejante que inhibe la precipitación. Los residuos que contienen cromo hexavalente no pueden tratarse directamente por una precipitación de hidróxidos, ya que primero debe reducirse a su forma trivalente.

El cianuro puede pretratarse por cloración alcalina y el cromo hexavalente puede reducirse a cromo trivalente por un agente reductor como el dióxido de azufre a un valor de pH bajo.

### 2.1.3.2 Pruebas de jarras.

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

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

### 2.1.3.3 Cal vs. Sosa cáustica.

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

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

Compensando el alto costo en el sistema de alimentación para la cal, el tamaño y costo de la separación de sólidos por corriente y el equipo de deshidratado puede ser mayor para la sosa cáustica que para la precipitación por cal, debido a que el precipitado formado por la precipitación cáustica generalmente no sedimentan y se deshidratan tan bien como los

formados por precipitación por cal. Consecuentemente se requiere de grandes clarificadores y equipo de deshidratado para lograr una buena calidad del efluente. Por estas razones, la elección de cal o sosa para la precipitación de hidróxidos no debe hacerse únicamente sobre la base de costos de sistemas químicos y de alimentación para sistemas grandes. Se deben realizar pruebas para determinar las diferencias en la facilidad de sedimentación y deshidratación en los lodos y el efecto en los costos totales del sistema (Chung, 1989).

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

**Tabla 2.1.3.1 Ventajas y desventajas de la precipitación por cal y por sosa (Chung, 1989).**

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

#### 2.1.3.4 Calor de reacción.

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

1. Dilución de los residuos concentrados, probablemente por agotamiento dentro de los residuos que contienen metales diluídos
2. Control de la velocidad de neutralización, por ejemplo: velocidad de alimentación del reactivo, evitar un aumento excesivo en la temperatura del tanque de reacción. La temperatura de operación máxima para tanques de materiales plásticos es cercana a 65 °C (150 °F)

3. Adición de la suspensión de cal (y dilución con agua si es necesario) al tanque de reacción antes de suministrar el residuo ácido. Esto reviste al tanque y lo protege de ácidos fuertes permitiendo la disipación del calor de reacción por toda la masa de la suspensión y del agua de dilución en el tanque
4. Refrigeración del tanque de reacción externa o por aeración
5. Ventilación adecuada de las emisiones
6. Uso de un depósito superficial con gran área superficial para neutralización.

#### 2.1.3.5 Precipitación de complejos metálicos.

Existen muchos complejos químicos que actúan como agentes complejantes, inhibiendo u obstaculizando el uso de los métodos de precipitación convencional para el tratamiento de residuos. Entre los agentes complejantes más comunes que existen para los residuos que contienen trazas de metales son el amoníaco, cianuro y el ácido etilén diamín tetraacético (EDTA).

El pretratamiento con amoníaco por remoción de aire o de vapor y de cianuro por cloración alcalina pueden emplearse para remover y destruir estos materiales antes de la precipitación de hidróxidos; el EDTA puede precipitarse como ácido libre a un pH bajo.

Para romper los complejos metálicos se disminuye el pH de la corriente residual seguido de la adición de un agente reductor para llevar a los metales a su estado de oxidación más bajo que permite la precipitación de los metales. Entonces se adiciona la cal para precipitar los metales fuera de la solución. Se cree que el incremento drástico del pH provoca una variación en el equilibrio de disociación del complejo para producir iones metálicos no complejados que puedan precipitarse (USEPA, 1983).

#### 2.1.4 Coagulación y Floculación (Wentz, 1989).

Los procesos de precipitación de los metales pesados pueden tener una gran mejoría por medio de la adición de varios compuestos químicos solubles en agua y polímeros que promuevan la coagulación y floculación; que se utilizan para separar sólidos suspendidos de líquidos, cuando sus velocidades de sedimentación normales son tan bajas para proporcionar una clarificación efectiva. Estos son dos mecanismos diferentes pero muy relacionados en la clarificación y deshidratación.

La coagulación es la adición con un mezclado rápido de un coagulante para neutralizar cargas y colapsar las partículas coloidales para que puedan aglomerarse y sedimentarse. Las especies coloidales en las aguas residuales incluyen: arcilla, sílice (dióxido de silicio), metales pesados y compuestos orgánicos. Los coloides requieren de la coagulación para obtener un tamaño y velocidad de sedimentación apropiados cuando se tiene un tiempo de sedimentación insuficiente en una planta de tratamiento para separar los sólidos

suspendidos. Los coloides hidrofílicos pueden reaccionar con el coagulante empleado en el proceso de tratamiento y en consecuencia requieren de más coagulantes que los coloides hidrofóbicos, que no reaccionan químicamente con el coagulante.

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

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

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

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

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

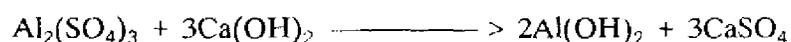
Aún cuando el sílice (dióxido de silicio) mejora el funcionamiento del alumbre y de las sales de hierro como coagulantes y floculantes, el desarrollo de polímeros orgánicos llamados polielectrolitos resultaron una contribución aún mas importante. Los polielectrolitos son polímeros de largas moléculas orgánicas solubles en agua; son compuestos orgánicos cuya naturaleza iónica juega el papel más importante en su funcionamiento. Estas moléculas reaccionan con material coloidal en agua por neutralización de la carga y por formación de flóculos (Fritz y Schenk, 1979).

Los factores principales que afectan la coagulación y floculación de aguas residuales son los sólidos suspendidos, pH, dosificación y la naturaleza del coagulante.

El agua residual debe volverse alcalina con sulfato de aluminio para producir hidróxido de aluminio.



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



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



## 2.2 NEUTRALIZACION

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

- 1) Para prevenir la corrosión de metales y/o daño a otros materiales de construcción.
- 2) Para proteger la vida acuática y el bienestar de los seres vivos.
- 3) Como un tratamiento preliminar.
- 4) Para proporcionar un pH neutral a aguas de reciclado, proceso o de alimentación a calderas.

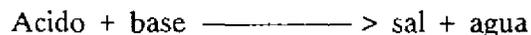
El tratamiento de ajuste de pH puede también emplearse para romper emulsiones, para insolubilizar ciertas especies químicas o para controlar la rapidez de reacciones químicas, por ejemplo, la cloración.

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

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

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

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



### 2.2.1 Principios de operación (Kiang y Metry, 1982).

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

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

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

El proceso de neutralización está sujeto a la influencia de la temperatura. Generalmente, en las reacciones base-agua, el incremento de la temperatura de los reactantes aumenta la velocidad de reacción. En neutralización, la interacción de un ácido con un álcali es una reacción exotérmica con un incremento en su temperatura. El valor promedio del calor liberado durante la neutralización de soluciones diluidas de ácidos o bases fuertes es 13 360 cal g/mol de agua producida. Controlando la velocidad de adición del reactivo de neutralización se puede disipar el calor producido y minimizar el incremento de temperatura. Para cada reacción, la temperatura final depende de la temperatura inicial, las especies químicas que participan en la reacción, de sus calores de solución y reacción y de las concentraciones de los reactantes. Soluciones concentradas pueden producir grandes aumentos en la temperatura; esto puede provocar la ebullición y salpicaduras de la solución y un ataque químico a los materiales de los reactores.

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

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

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

### 2.2.2 Equipo

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

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

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

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

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

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

En muchos casos, la concentración de los reactivos es importante en la selección del material apropiado empleado en bombas, tuberías, tanques etc.

Algunos ejemplos a temperatura ambiente (Asociación Química de Washington, 1974) son:

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

Acido clorhídrico (conc. o diluido): caucho

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

Hidróxido de calcio: caucho o acero al carbón

Otros materiales menos comunes son: Vidrio, aleaciones de metales, plásticos como el PVC y madera (Kiang y Metry, 1982).

### 2.2.3 Aplicaciones

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

Las aguas residuales ácidas pueden neutralizarse con cal apagada [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ], sosa (NaOH), carbonato sódico ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). La cal apagada es la más empleada en la neutralización de ácidos, ya que es más barata que otras bases.

Las aguas residuales alcalinas pueden neutralizarse con un ácido mineral fuerte como el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o el HCl con  $\text{CO}_2$ . La reacción con ácidos minerales es rápida. Para ambas se utilizan recipientes con agitación y sensores de pH que controlan la velocidad de alimentación.

La neutralización de aguas residuales alcalinas con  $\text{CO}_2$ , generalmente consiste de burbujas de  $\text{CO}_2$  en el fondo del tanque de neutralización. De esta manera se forma ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) que reacciona con las sustancias alcalinas.

El proceso puede emplearse para materiales no acuosos, (por ejemplo, fenoles ácidos, que son insolubles en agua). Aún cuando la neutralización es un fenómeno de fase líquida puede aplicarse también a corrientes residuales sólidas y gaseosas. Los gases pueden manejarse por absorción. Los lodos son tratables por ajuste de pH, aunque la viscosidad del material complica el proceso de mezclado y el contacto entre el ácido y el álcali que es esencial para el tratamiento. Los sólidos y polvos que son sales ácidas o básicas también pueden neutralizarse si se disuelven.

La neutralización puede emplearse para tratar corrientes residuales inorgánicas y orgánicas; se utiliza para precipitar iones de metales pesados como Zn, Pb, Hg o Cu, adicionando un álcali (generalmente cal) a una corriente residual. Los compuestos orgánicos que pueden tratarse incluyen ácidos carboxílicos, sulfónicos, fenoles y muchos otros materiales.

La neutralización es un proceso de tratamiento de técnicas ya demostradas y de cierta factibilidad económica, a escala real la utilizan una variedad de industrias, en la tabla 2.2.3 se ilustran algunas de ellas.

**TABLA 2.2.3 INDUSTRIAS QUE UTILIZAN NEUTRALIZACIÓN**

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

## 2.3 HIDROLISIS

### 2.3.1 Principios de hidrólisis.

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

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

Sin embargo, el agua por sí sola puede llevar a cabo la hidrólisis, la mayoría de los procesos comerciales emplean presiones y temperaturas elevadas para promover la reacción. Los ácidos, álcalis y enzimas se usan comúnmente como catalizadores, aunque el álcali también puede participar como un reactante estequiométrico. Las reacciones hidrolíticas pueden agruparse en cinco clases (USEPA, 1974):

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

Los agentes para la hidrólisis ácida más empleados son el ácido clorhídrico y el sulfúrico, pero muchos otros son de uso potencial (ácido fórmico, oxálico, benzensulfónico etc.).

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

### 2.3.2 Aplicación para el tratamiento de residuos

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

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

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

Una desventaja potencial de la hidrólisis es la posibilidad de formación de productos de reacción indeseables. Frecuentemente, será necesario conducir una investigación preliminar (a escala laboratorio) de la reacción, para determinar la temperatura, presión,