



## **Tratamiento de desechos líquidos tóxicos de una industria de recubrimiento metálico por precipitación e intercambio iónico**

**Katiuska Ramos\***

Universidad de Carabobo, Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología.  
Departamento de Química, Valencia, Venezuela.

(\*) [kramos@uc.edu.ve](mailto:kramos@uc.edu.ve)

**Recibido:** 25/09/2008

**Revisado:** 20/10/2008

**Aceptado:** 23/12/2008

---

### **Resumen:**

Este trabajo presenta los resultados del tratamiento de desechos líquidos con alto contenido de metales tóxicos y aniones ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$  y  $\text{NO}_3^-$ ), provenientes de una industria de recubrimiento anticorrosivo de partes metálicas. Se aplicó la precipitación química con cal, obteniendo porcentajes de remoción, para los metales y el fosfato, superiores al 98%, quedando dentro de parámetros de descarga. Para el resto de los aniones se aplicó el intercambio iónico obteniendo porcentajes de remoción para sulfato de 97%, nitrato 99 % y fluoruro 71%. A pesar de la efectividad de ambos tratamientos, se generan subproductos que requieren de una disposición final adecuada.

**Palabras clave:** Metales tóxicos; tratamiento de desechos; precipitación química; intercambio iónico.

### **Abstract**

**Treatment of toxic liquid waste of an industry of metallic covering by precipitation and ion exchange.** This work presents the results of the treatment of liquid wastes with high content of toxic metals and anions ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$  y  $\text{NO}_3^-$ ), originated from an industry of anticorrosive covering of metallic parts. Chemical precipitation with lime was applied, obtaining percentage of removal, for metals and phosphate, higher than 98%, being those samples within unloading parameters. For the rest of anions, ion exchange was applied obtaining percentages of removal for sulfate of 97%, nitrate 99% and fluoride 71%. In spite of the effectiveness of both treatments, by-products are generated that require of a suitable final disposition.

**Keywords:** toxic metals, treatment of wastes, chemical precipitation, ion exchange.

### **Introducción**

Las aguas de desecho provenientes de las industrias de recubrimiento metálico, usualmente contienen concentraciones de metales y otros elementos, mucho más altas que los niveles permisibles de descarga, según la normativa ambiental. Tal es el caso de una industria ubicada en estado Carabobo, Venezuela, la cual elabora productos para el recubrimiento anticorrosivo de superficies metálicas de piezas automotrices. Para la fabricación de estos productos se utilizan como materia prima: ácido nítrico, ácido fluorhídrico, ácido crómico, ácido fórmico, ácido fosfórico, polvo de hierro, óxido de cinc, óxido de manganeso, óxido de níquel, entre otros compuestos. La elaboración del producto contempla un proceso de mezclado en tanques destinados para tal fin. Los desechos se generan del lavado de estos tanques.

Es evidente, por la procedencia del desecho, la alta cantidad de elementos que están regulados para su descarga, según el decreto 3219<sup>[1]</sup> de la normativa ambiental venezolana. En vista de esta problemática, se almacenan las aguas de lavado en tambores plásticos y se llevan a un área destinada para tal fin.

La remoción de metales de desechos industriales ha sido estudiada por muchos investigadores. Kurniawan y col., revisaron trabajos realizados para la remoción de metales desde 1980 hasta el 2006 (124 publicaciones), concluyendo que la precipitación con lima ( $(\text{CaOH})_2$ ) es uno de los medios más efectivos para el tratamiento de efluentes con concentraciones de metales mayores a 1000 mg/L<sup>2</sup>. Singh y col. estudiaron la remoción de fluoruro en lixiviados provenientes de desechos de fundiciones de

aluminio, utilizando como tratamiento preliminar la lima, obteniendo una disminución de la concentración de 175 ppm a 9,87 ppm<sup>3</sup>. Por su parte, Seidel y col., estudiaron la remoción de metales pesados y sulfato en sedimentos de biolixiviados usando Ca(OH)<sub>2</sub>, NaOH y CaCO<sub>3</sub>, demostrando que el Ca(OH)<sub>2</sub> es el más efectivo para la remoción del sulfato, obteniendo concentraciones residuales entre 1,5 y 2 g/L<sup>4</sup>. Así mismo, Feng y col., redujeron las concentraciones de aniones en aguas de una mina de oro en Sudáfrica (sulfato y fluoruro, entre otros) usando resinas aniónicas<sup>5</sup>.

Este trabajo, dentro de sus objetivos, contempla la caracterización y tratamiento por precipitación química e intercambio iónico, de los desechos acuosos provenientes de la elaboración de productos destinados al tratamiento de superficies metálicas. La alternativa de tratamiento, será discutida para evidenciar las ventajas y desventajas de la propuesta efectuada.

## 2.- Metodología

Para la caracterización y tratamiento de los desechos, se prepararon cinco muestras compuestas, tomando porciones de cada tambor (de un total de 32 tambores de 200 L de capacidad); estas muestras fueron identificadas como Mezclas Ácidas, por tener valores de pH entre 1,4 y 2,4.

Estas mezclas fueron enumeradas del 1 al 5, identificándolas como MA1 hasta la MA5.

### 2.1 Caracterización de los desechos:

Las técnicas y equipos utilizados en esta etapa se presentan en la tabla 1.

### 2.2 Tratamiento de los desechos

Para el tratamiento, se colocó en un beaker la mezcla junto con un agitador magnético, controlando el pH mediante un medidor Corning modelo 320. Se adicionó la suspensión de hidróxido de calcio (cal comercial), bajo homogeneización constante. Al llegar al pH recomendable para la precipitación de cada metal (para el hierro se ajustó hasta cuatro, luego a seis para el cromo y pH 8,5, para precipitar manganeso, zinc y níquel) se detuvo la adición del precipitante<sup>7</sup>. Se permitió decantar el sólido, se filtró y se secó en estufa a 373 K. En el líquido filtrado se determinó la concentración remanente del metal y se continuó la precipitación de los metales que aún permanecen en solución.

La remoción de los aniones fluoruro, sulfato y nitrato, que aún reportaban concentraciones superiores a las permisibles, fue llevada a cabo utilizando resinas de intercambio iónico. Para el estudio se tomaron aquellas muestras que reportaban la mayor concentración del anión.

**Tabla 1.** Técnicas y métodos de análisis utilizados para la caracterización del desecho

Especie a analizar	Técnica de análisis	Equipo	Método (Standard Methods for examination of water and wastewater <sup>6</sup> )
Metales: níquel, hierro, manganeso, cinc y cromo	Espectrofotometría de absorción atómica a la llama	Atomic Absorption Spectrophotometer. Modelo 3100. Perkin Elmer	3111 B.
Fosfato	Espectrofotometría de absorción molecular en el visible	Diode Array Spectrophotometer. Modelo 8452. Hewlett Packard	4500-P. C
Sulfato	Turbidimetría	Espectronic 20. Milton Roy	4500-SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> .
Fluoruro	Potenciometría Directa	Equipo potenciométrico Orion modelo 710 A. Electrodo combinado de Fluoruro: Orion modelo 96-04	4500-F <sup>-</sup> C.
Nitrato	Potenciometría Directa	Equipo potenciométrico Orion modelo 710 A. Electrodo indicador de Nitrato: Orion modelo 93-07, electrodo de referencia Orion modelo 90-02	4500-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> D.

Los experimentos se llevaron a cabo en una columna transparente, de 10 mm de diámetro y 30 cm de altura, empacada hasta un 40% con una de las siguientes resinas: SBG1 (para remoción de sulfato), SIR-100 selectiva para aniones monovalentes (resina aniónica básica fuerte, de estructura polimérica: estireno entrecruzado con DVB, grupo funcional R-N-R<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>)<sup>8</sup>. La velocidad de flujo fue de 0,005 mL/s. La disolución que contenía los analitos se pasó a través de dicha columna, de forma continua y a una velocidad constante; seguidamente, se tomaron porciones del líquido eluido (entre 10 y 20 mL), las cuales se usaron para cuantificar la especie de interés y monitorear el proceso de remoción<sup>9</sup>.

### 3.- Análisis y discusión de resultados

Según los resultados de los análisis químicos, los componentes del desecho, inicialmente sobrepasaban ampliamente los límites de concentración permisibles para

las descargas, al compararlos con los valores exigidos por la normativa ambiental, tal como se observa en la tabla 2 para los metales, y en la tabla 3 para los aniones.

Como puede observarse en la figura 1, en el caso del níquel, para obtener una concentración residual del metal, inferior de  $1 \times 10^{-6}$  M, se requiere un pH de 10; sin embargo, en la metodología planteada se llevó el pH hasta 8,5, de esta manera no se sobrepasa el rango permisible de pH para vertidos líquidos en redes cloacales, comprendido entre 6 y 9, observándose que aún a este valor de pH, se logran concentraciones dentro de los parámetros permisibles.

Tras analizar la concentración de los aniones, luego de la precipitación química, se obtienen los resultados reflejados en la tabla 3.

**Tabla 2.** Concentración de los iones metálicos en las diferentes muestras antes y después del tratamiento con suspensión de Ca(OH)<sub>2</sub>

Metal	Muestra	pH	Concentración inicial (ppm)	Concentración final (ppm)	Valores máximos permisibles de descarga a redes cloacales (ppm) <sup>1</sup>	% remoción
Fe	MA1	4,0	518	0,41	25	99,8
	MA2		3,1	Nd		
	MA3		41,2	0,21		
	MA4		83,0	0,11		
	MA5		223	0,53		
Cr	MA1	6,0	14,8	0,04	2	98,9
	MA2		14,8	Nd		
	MA3		0,2	Nd		
	MA4		9,2	0,03		
	MA5		12,8	0,59		
Ni	MA1	8,5	238	0,42	2	99,6
	MA2		200	1,08		
	MA3		114	0,83		
	MA4		875	1,18		
	MA5		233	0,02		
Mn	MA1	8,5	236	0,06	10	99,5
	MA2		1028	1,79		
	MA3		10,8	0,06		
	MA4		1164	0,34		
	MA5		5,8	0,09		
Zn	MA1	8,5	1960	Nd	10	99,9
	MA2		134	0,03		
	MA3		480	0,12		
	MA4		18200	0,08		
	MA5		2480	0,32		

Nd: no detectable. Limite de cuantificación: Fe: 0,05 ppm, Cr: 0,03 ppm, Zn: 0,005 ppm

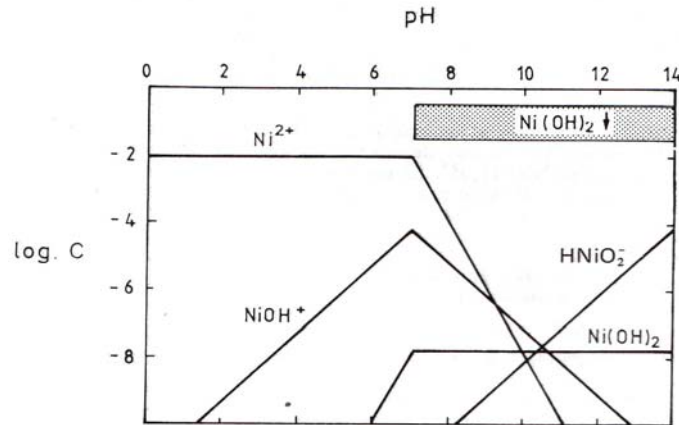


Figura 1. Diagrama Log C-pH para Niquel (II)  $10^{-2}$  M. Fuente [7]

Tabla 3. Concentración de los aniones en las diferentes muestras antes y después del tratamiento con suspensión de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Anión	Muestra	Concentración inicial (ppm)	Concentración final (ppm)	Valores máximos permisibles de descarga a redes cloacales (ppm) <sup>1</sup>	% Remoción
Sulfato ( $\text{SO}_4^-$ )	MA1	11020	1067		
	MA2	139	9,2		
	MA3	145	7,5	400	79,7
	MA4	3298	1144		
	MA5	3492	1578		
Fosfato (expresado como fósforo P)	MA1	13900	9,87		
	MA2	3500	5,50		
	MA3	2200	1,00	10	99,2
	MA4	22800	4,30		
	MA5	6200	6,75		
Fluoruro	MA1		4,6		
	MA2		3,1		
	MA3	No medido	6,4	5	---
	MA4		17,1		
	MA5		13,2		

El ión fluoruro sólo pudo ser cuantificado una vez alcanzado un valor de pH superior a cinco. No es posible hacer una determinación de fluoruro con el electrodo de ión selectivo a pH ácido, debido a que el ión hidronio permanece estrechamente unido al  $\text{F}^-$ , formando un par iónico<sup>10</sup>, razón por la cual el ión fluoruro no se encuentra en su forma libre.

La disminución de la concentración de fosfato se debe a que este anión forma con el calcio una sal insoluble (fosfato de calcio), la cual posee una  $K_{ps}$  de  $1,3 \times 10^{-32}$ . El ión sulfato, forma  $\text{CaSO}_4$ , con una  $K_{ps}$  de  $2,5 \times 10^{-5}$ , que al compararla con la del  $\text{CaF}_2$ , ( $K_{ps} 1,7 \times 10^{-10}$ ) y la del

fosfato, ésta es elevada, lo que indica que al añadir el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , el calcio se unirá preferiblemente al fosfato y al fluoruro que al sulfato, quedando aún tres muestras fuera de parámetros de descarga.

En el caso del ión fluoruro, a pesar de formar una sal más insoluble que el sulfato, la concentración continúa por encima de parámetros de descarga. Para este anión, la norma técnica exige valores en sus límites permisibles de 5 ppm, debido a su alta toxicidad, ya que estudios han demostrado que, bajo ciertas condiciones, a estas concentraciones se pueden afectar a invertebrados y peces<sup>11</sup>. Para el nitrato, también presente en el desecho, no

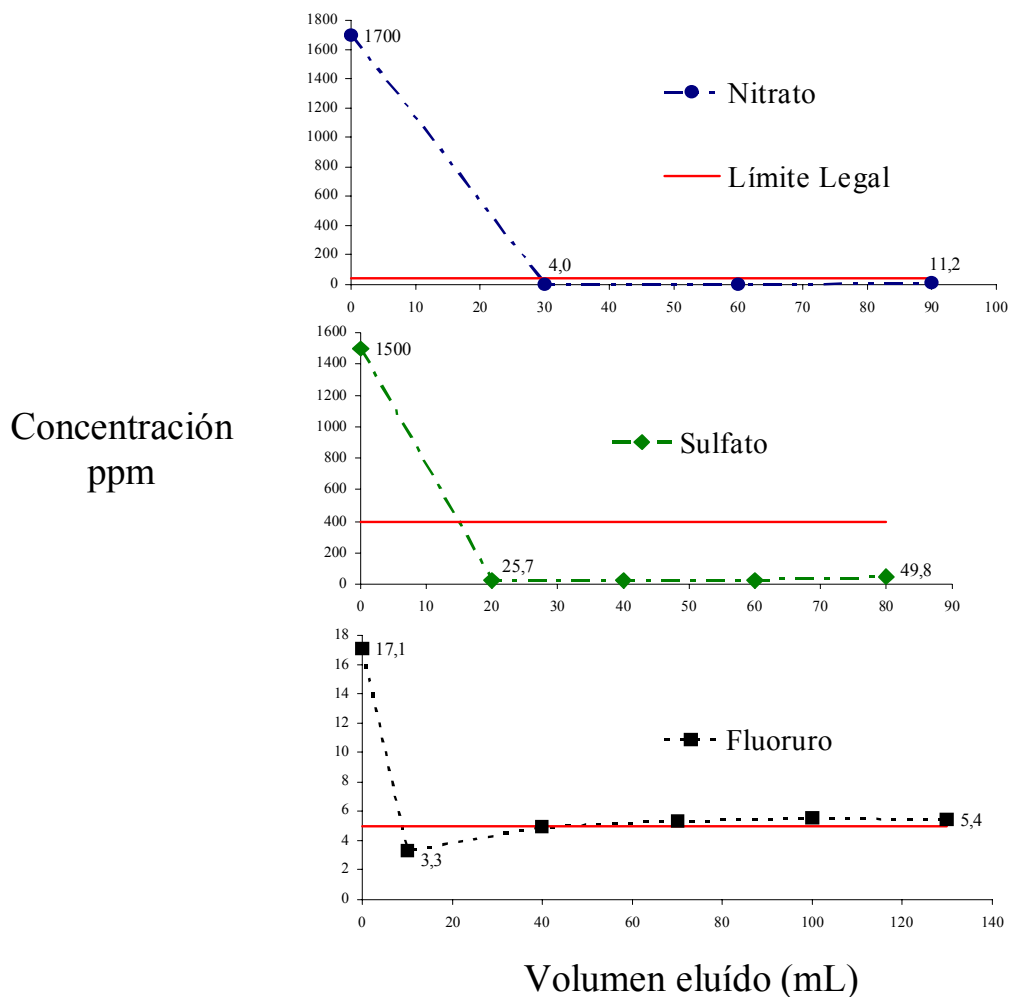
se espera efecto en la concentración por no formar sales insolubles con el hidróxido de calcio, sin embargo, se espera un efecto de dilución.

Es evidente que una vez realizado el tratamiento por precipitación química, los valores obtenidos indican que la propuesta planteada disminuye las concentraciones de los metales hasta los parámetros permisibles de descarga, considerando que una de las ventajas de esta técnica es que es capaz de tratar una amplia variedad de metales.

Considerando que la concentración de los aniones decrece considerablemente por la precipitación química, a pesar de realizar un control de pH para separar algunos metales, el sólido formado estaría constituido por una mezcla de sales de sulfato, fluoruro y fosfato de calcio, al igual que los hidróxidos u óxidos de níquel, manganeso y zinc también estarían mezclados. Se debe considerar que la técnica presenta desventajas, tales como la producción de desechos secundarios, de alto costo de disposición por su clasificación como desechos peligrosos<sup>12,13</sup>. Si bien es

cierto que estos metales y aniones están en una forma inactiva en el sólido, su efectividad a largo plazo es desconocida, ya que no se garantiza que el material dure un periodo mayor a los 50 o 100 años<sup>14</sup>. Sin embargo, se propone realizar un estudio de las características tóxicas de lixiviación del lodo, mediante el método *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* (TCLP) de la EPA, para determinar si efectivamente estos metales han sido inmovilizados adecuadamente, y de ser así, podrían disponerse en un relleno sanitario. Otra disposición final conveniente, sería someter estos sólidos a técnicas de inmovilización con cemento<sup>15</sup>.

Con el tratamiento de intercambio iónico, se observa en la figura 2 como disminuye drásticamente la concentración inicial del anión en el primer volumen eluido. Los porcentajes de remoción obtenidos para los aniones después del intercambio iónico se reflejan en la tabla 4.



**Figura 2.** Comportamiento de la concentración de los aniones con el tratamiento por intercambio iónico con las resinas SBG1 y SIR-100.

**Tabla 4.** Porcentajes de remoción obtenidos en el tratamiento de los desechos con resinas de intercambio iónico

Anión	Resina	Concentración Inicial (ppm)	Concentración final promedio (ppm)	% de remoción
Sulfato	SBG1	1500	32,1	97,8
Fluoruro	SIR-100	17	4,9	71,3
Nitrato (expresado como nitrógeno)	SIR-100	1700	6,4	99,6

Se observa también en la figura 2, como se incrementa la concentración en el último volumen eluido, lo cual es indicativo que la resina está perdiendo su capacidad de intercambio. En particular, para el fluoruro, en los primeros 20 mL, ya se sobrepasan los límites legales permisibles.

Considerando el caso del intercambio iónico, en las operaciones a escala industrial se impide que el lecho de resina llegue a saturación, ya que la concentración sería mayor que la permitida por la mayoría de las normativas; entonces, se requiere de un ciclo de operación que permita la regeneración de la resina agotada [16]. Para que este procedimiento sea aplicable a escala industrial, la propuesta debe contemplar lo que se hará con el líquido que se obtendría después de la regeneración de la resina, el cual contiene altas concentraciones de los aniones, pero en un menor volumen. Igualmente, se debe realizar un estudio sobre la saturación de la resina, implicando un costo de solventes para volverla a activar, sin olvidar que la resina se desgasta. Esto implica que, transcurrido cierto tiempo de uso, las resinas deberían ser sustituidas y por lo tanto, ellas de por sí representarían un nuevo desecho.

### Conclusiones

Con este trabajo se evidenció que los procesos productivos de la industria considerada generan desechos, los cuales de ser descargado de manera no controlada, ocasionarían daños ecológicos, por la presencia de elementos tóxicos e indeseables para el medio ambiente. Se demostró además, que existen alternativas tecnológicas que permiten la depuración de los mismos, tal como la precipitación química y el intercambio iónico y que al menos, a nivel de laboratorio, son factibles. Sin embargo, la propuesta planteada no contempló el estudio de los subproductos generados y por tanto, representan aspectos que deben considerarse al momento de decidir su aplicabilidad. Esto pudiese representar a la industria un alto costo, tanto en la regeneración de las resinas, y la posterior ubicación de la solución remanente, como el almacenamiento de los sólidos generados. Por estas consideraciones, es importante continuar el estudio evaluando la disposición final de los subproductos obtenidos, ya que de este estudio

se decidirá la factibilidad real de los tratamientos propuestos.

### Referencias

1. Normas para la clasificación y el control de la calidad de la calidad de las aguas de la cuenca del lago de Valencia. (Decreto N° 3219. (1999, Enero 13). Gaceta oficial de la República de Venezuela, 5305. Febrero 1, 1999.
2. Kurniawan T., Chana G., Loa W., Babel S. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. **Chemical Engineering Journal**, **118**, 83–98 (2006).
3. Singh G., Kumar B., Sen P.K., Majumdar J. Removal of fluoride from Spent pot liner leachate using ion Exchange. **Water Environment Research**, **71**, 36-42 (1999).
4. Seidel H., Wenrich R., Morgenstern P., Loser, C. Efficiency of separating heavy metals and sulphate from waters of the bioleaching process by alcalisation. **Vom Wasser**. **99**, 39-52 (2002).
5. Feng C., Aldrich C., Tan H. Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange. **Minerals Engineering**, **13**, 623-642 (2000)
6. American Public Health Association. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 20th Edition. Washington (1998).
7. Burriel M., Lucena C., Arribas J., Hernández M. Química Analítica Cualitativa. (18ª Ed.) España. Thomson Editores. (2001).
8. Resintech. (sf). Página Web en línea. Disponible: <http://www.resintech.com/pdfs/spec-SBG1.pdf>. <http://www.excelwater.com/downloads/nitrate.pdf>) Consulta: 2006, Mayo 20.
9. Bolto B., Pawloski L. Wastewater treatment by ion exchange. Londres. Oxford & IBH. Publishing. (1987)
10. Hawkes S. Salts are mostly not ionized. **Journal of Chemical Education**, **73**, 421-423 (1996).
11. Camargo J. Fluoride toxicity to aquatic organisms: a review. **Chemosphere**. **50**, 251-264 (2003).
12. Matlock M., Henke, K., Atwood D. Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage. **Water Research**. **36**, 4757-4764 (2002)

13. Lee H., Kuan Y., Chern J. Factorial experimental design for recovering heavy metals from sludge with ion-exchange resin. **Journal of Hazardous Materials**. **B138**, 549–559 (2006).
14. Mackie J., Niesen, K. Hazardous-waste management: The Alternatives. **Chemical Engineering**, **91**, 51-64 (1984).
15. Romero L., Vargas M., Padilla F. Desarrollo de la tecnología de inmovilización: estabilización/solidificación de desechos peligrosos en Costa Rica. Estudio de caso en lodo de electrodeposición. **Avances en Química**, **2**, 9-14. (2007).
16. Davis, M.L., Masten, S.J. Ingeniería y Ciencias Ambientales. México. McGraw-Hill (2004).