



3 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

3.1 *Contexto general*

3.1.1 Contaminación

La contaminación es la introducción de cualquier material extraño, sustancia ajena o forma de energía (denominado contaminante), capaz de provocar daños irreversibles o no aun sitio determinado. Se denomina contaminación ambiental a la presencia de cualquier agente físico, químico o biológico o combinación de los mismos provenientes de una fuente natural o por acción humana (Anónimo, 2002).

3.1.1.1 Clasificación de la contaminación

La contaminación se puede clasificar de acuerdo a los medios en donde esta afectando, de acuerdo con lo anterior, se puede clasificar como: Contaminación Atmosférica, Contaminación del Agua y Contaminación del Suelo (Anónimo, 2002).

- Contaminación Atmosférica: Ocasionada por las emisiones al atmósfera terrestre. Los contaminantes principales son los productos de procesos de combustión convencional en actividades de transporte, industriales, generación de energía eléctrica y calefacción doméstica.
- Contaminación del Agua: refiere a la presencia de contaminantes en el agua (ríos, mares y aguas subterráneas). Los contaminantes principales son los vertidos de desechos industriales (presencia de metales y evacuación de aguas a elevada temperatura) y de aguas residuales (saneamiento de poblaciones).
- Contaminación del suelo: refiere a la presencia de contaminantes en el suelo, principalmente debidos a actividades industriales, vertido de residuos sólidos urbanos, productos fitosanitarios empleados en agricultura (abonos y fertilizantes químicos) y desechos de las actividades ganaderas.



3.1.2 Contaminación en aguas

Se entiende por contaminación del agua a la acción y el efecto de introducir materias o formas de energía, o inducir condiciones en el agua que, de modo directo o indirecto, impliquen una alteración perjudicial de su calidad en relación con los usos posteriores o con sus servicios ambientales. El agua, de gran uso en la vida cotidiana. No puede pensarse en una actividad sin la presencia de ella, es necesaria para muchas cosas, ya sea, en actividades domésticas (consumo, cocinar, higiene), actividades industriales (procesos, limpieza, refrigeración), actividades agrícolas (riego, limpieza), actividades de la construcción (preparación de materiales), actividades de transporte (barcos). En cada uno de los ejemplos mencionados, el agua, en menor o mayor grado, se contamina (Anónimo, 2002).

La preocupación de los países por contar con agua suficiente en cantidad y calidad para sus diferentes actividades es cada vez mayor. De acuerdo con la SEMARNAT y su informe de la situación del medio ambiente publicado en el 2002, a pesar de que en el planeta existe una cantidad considerable de agua estimada en 1 400 millones de km³, sólo el 2.5% es agua dulce y la mayor parte de la misma se encuentra en forma de hielo o en depósitos subterráneos de difícil acceso. De esta manera, el agua disponible en teoría para las actividades humanas sería, en el mejor de los casos, del 0.01%. Además, esta mínima porción de agua frecuentemente se localiza en lugares inaccesibles o está contaminada, lo que dificulta su aprovechamiento (Anónimo, 2002).

La calidad del agua no es un criterio completamente objetivo, pero está socialmente definido y depende del uso que se le piense dar al líquido, por lo que cada uso requiere un determinado estándar de calidad. Por esta razón, para evaluar la calidad del agua se debe ubicar en el contexto del uso probable que tendrá. La calidad del agua está afectada por diversos factores como los usos del suelo, la producción industrial y agrícola, el tratamiento que se le da antes de ser vertida nuevamente a los cuerpos de agua, y la cantidad misma de agua de los ríos y lagos, ya que de ésta depende su capacidad de purificación. La calidad del agua está afectada por diversos factores como los usos del suelo, la producción industrial y agrícola, el tratamiento que se le da antes de ser vertida nuevamente a los cuerpos de agua, y la cantidad misma de agua de los ríos y lagos, ya que de ésta depende su capacidad de purificación (Anónimo, 2002).

A nivel mundial en los países en desarrollo se da tratamiento a menos del 10% del agua, situación no muy diferente a la de México, donde los porcentajes están cerca del 20%, ya sea agua utilizada en servicios urbanos o industriales. Esto significa que la inmensa mayoría del líquido se



vierte a ríos, lagos o mares sin ningún tratamiento previo, ocasionando la contaminación de éstos y, en consecuencia, la reducción de agua disponible (Anónimo, 2002).

La mayoría de los cuerpos de agua superficiales del país reciben descargas de aguas residuales sin tratamiento, lo que ocasiona distintos niveles de contaminación en prácticamente todos estos cuerpos. Desde 1974 comenzó a operar un monitoreo de la calidad del agua de los cuerpos más importantes y en los que se habían detectado problemas de contaminación.

La información del Índice de Calidad del Agua de 2001, estimada a partir de los datos de la Red Nacional de Monitoreo, muestra que sólo el 6% de los cuerpos de agua monitoreados están en la categoría de excelente (valores de ICA mayores a 85) y el 20% tiene valores de entre 70 y 84, lo cual se considera aceptable. La mayor proporción (51%) se encuentra en el intervalo de 50 a 69, que corresponde según el uso al que se destine a: 1) requiere de tratamiento mayor para usarse como abastecimiento público; 2) es aceptable, mas no recomendable para uso recreacional; 3) puede afectar especies sensibles de vida acuática; 4) no requiere tratamiento para su uso agrícola o industrial y 5) no tiene problemas para su uso con fines de navegación. El 16% de los cuerpos de agua están en la categoría de contaminados dentro del intervalo de 30 a 49, valores con los que el líquido sólo podría tener uso industrial o agrícola con tratamiento; su empleo para otros fines sería dudoso. Por último, el 6% de los cuerpos de agua monitoreados se encuentran altamente contaminados (ICA menor a 30), que los vuelve prácticamente inaceptables para cualquier uso (Anónimo, 2002).

Estos datos hacen relevante tomara el tema de la contaminación del agua como un punto muy importante para la conservación del nivel de vida de la población en general, ya que de no ser así, este recurso vital pronto escaseara afectando a los ecosistemas y toda la población.

3.1.3 Metales contaminantes al agua, efectos a la salud, al medio ambiente y ecosistemas.

Existen muchos giros industriales dentro de los cuales se usan metales como materia prima para sus procesos, a pesar de esta situación, estos metales siempre no son aprovechados al máximo. Esto ocasiona que los efluentes de los diferentes procesos lleven metales contaminantes dañinos a los ecosistemas a los cuales son vertidos ocasionando estragos en flora y fauna del lugar e incluso al



hombre (Metcalf & Eddy, 2004). A continuación se presenta los efectos a la salud y al medio ambiente causado por los metales en las siguientes tablas.

Tabla 3-1 Efectos a la salud por metales contaminantes típicos en actividades comerciales, industriales y agricultura

Metal	Formula	Principales Usos	Efectos a la salud
Arsénico	As	Aditivo en aleaciones, principalmente con plomo y cobre	Cancerígeno y mutagénico
Bario	Ba	Lubricante de rotores de los ánodos de tubos de rayos X.	Incremento de presión sanguínea y bloqueo de nervios.
Cadmio	Cd	Celdas fotoeléctricas, sistemas de protección contra el fuego, baterías, pigmentos, funguicidas, fotografía, electrodos para lámparas de vapor de cadmio.	Cancerígeno; se concentra en hígado, riñones, páncreas y tiroides; se sospecha que provoca hipertensión.
Cromo	Cr	Pigmentos inorgánicos, protección anticorrosiva, acero inoxidable, investigación nuclear y en altas temperaturas.	Daños al riñón, compuestos hexavalentes altamente corrosivos.
Plomo	Pb	Aditivos de gasolina, recubrimiento de cables, municiones, etc.	Daños al riñón y cerebro, defectos de nacimiento.
Mercurio	Hg	Amalgamas, cátodos de producción de sosa cáustica, lámparas de vapor de mercurio.	Daño al sistema nervioso, puede causar defectos de nacimiento.
Selenio	Se	Electrónica, cámaras de TV, núcleos magnéticos de computadoras, pigmentos para cerámica y vidrio, elemento traza en alimento para animales.	Debilidad, depresión, irritación de boca y nariz.
Plata	Ag	Fabricación de nitrato de plata, bromuro de plata, destilación de agua, conductores eléctricos, purificación de agua, celdas solares, catalizadores, baterías, joyería, contactos eléctricos, fotografía, medicina, etc.	Decoloración de piel, ojos y mucosas.

Tabla 3-2 Efectos de metales al medio ambiente

Metal	Efectos de metales al medio ambiente y a ecosistemas
Arsénico	Procesos de biomagnificación y bioacumulación en plantas, peces y aves
Bario	Procesos de biomagnificación y bioacumulación en peces y otros organismos acuáticos
Cadmio	Adsorbido por materia orgánica en el suelo, Procesos de biomagnificación y bioacumulación en plantas, mamíferos, crustáceos y moluscos
Cromo	Puede dañar las agallas de los peces. En animales puede causar problemas respiratorios, una baja disponibilidad puede dar lugar a contraer las enfermedades, defectos de nacimiento, infertilidad y formación de tumores
Plomo	Se acumula en los cuerpos de los organismos acuáticos y organismos del suelo. Funciones de fitoplancton interrumpidas
Mercurio	Procesos de biomagnificación y bioacumulación en hongos y peces. Los efectos del Mercurio en los animales son daño en los riñones, trastornos en el estómago, daño en los intestinos, fallos en la reproducción y alteración del ADN
Selenio	Cuando los animales absorben o acumulan concentraciones de selenio extremadamente grandes, puede causar fallo reproductivo y defectos de nacimiento.
Plata	Extremadamente toxica para animales y plantas acuáticos.



3.1.4 Problemática del azufre en México

Conforme a los datos reportados en el comunicado número 146/06 del Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática (INEGI) publicado el 30 de junio del 2006, la producción nacional de azufre se situó en 93365 toneladas reportando un ascenso de 7.8% tendencia que se observado desde hace algún tiempo. Este comportamiento creciente en la producción de azufre ha sido mantenido para colocar a México como el 11° lugar de producción de azufre a nivel mundial para el año 2004. La saturación del mercado ha ocasionado un comportamiento negativo en su valor de producción. Debido a que el valor de mercado ha disminuido, se empieza a tomar al azufre como un subproducto de producción. El presente trabajo planea darle un nuevo mercado de aplicación al azufre para incrementar el valor agregado del mismo.

3.2 Industria y contaminación metálica

Muchos son las industrias que consumen metales, pero son giros industriales específicos los que producen descargas ricas en metales dentro de las cuales destacan los giros industriales de: laminado, electro-laminado, curtiduría, acabados y procesos metálicos, producción de acero y baterías, pinturas y pigmentación entre otras.

3.2.1 Giros industriales y Tipos de contaminantes

En las industrias antes mencionadas, la concentración de metales no es constante. A lo largo de los procesos la concentración del o los metales pueden cambiar. A continuación se muestran concentraciones de diferentes metales de diferentes giros industriales de los de los cuales algunos o todos se pueden utilizar en este trabajo (Padilla Stevenel, 2005).

Tabla 3-3 Electro-laminado

ELECTRO-LAMINADO					
Proceso	Metal	Unidad	Promedio	Intervalo	
Electrolaminado	Cr+6	mg/L	140		
Electrolaminado	Cr+6	mg/L	41	15	75
Electrolaminado	Cr+6	mg/L		8	20.5

Fuente: Padilla Stevenel M. Remoción de Metales Pesados en Aguas Residuales Industriales por la Técnica de Precipitación alcalina



Tabla 3-4 Laminado

LAMINADO					
Proceso	Metal	Unidad	Promedio	Intervalo	
laminado enjuague	Cu	mg/L		0	7.9
laminado enjuague	Cu	mg/L		2	36
laminado enjuague	Cu	mg/L		3	30
laton laminado pickling baño desechos	Cu	mg/L		4	23
laminado enjuague	Cu	mg/L		5.2	41
laminado enjuague	Cu	mg/L		6.2	88
laton laminado bright dip desechos	Cu	mg/L		7	44
laminado enjuague	Cu	mg/L		20	120
laminado baño segundo enjuague	Cu	mg/L	2.2		
laminado enjuague	Cu	mg/L	4.5	2.8	7.8
plata laminado desechos alcalinos	Cu	mg/L	6.1	3.2	19
laminado enjuague	Cu	mg/L	11.4		
plata laminado plata bearing	Cu	mg/L	12	3	900
laminado enjuague	Cu	mg/L	20		
laminado enjuague	Cu	mg/L	21		
laminado enjuague	Cu	mg/L	24		
plata laminado desechos acidos	Cu	mg/L	135	30	590
laminado baño primer enjuague	Cu	mg/L	183		
laminado de metal	Cr+3	mg/L	10.2		
laminado	Cr+6	mg/L		100000	270000
laminado	Cr+6	mg/L		60	80
laminado baño enjuague	Cr+6	mg/L	73		
laminado baño enjuague	Cr+6	mg/L	450		
laminado	Cr+6	mg/L	600		
laminado	Cr+6	mg/L	688		
laminado	Cr+6	mg/L	1300		
laminado baño enjuague	Cr+6	mg/L	2310		
laminado plants electroless copper laminado	Ni	mg/L		0	150
laminado plants mixed laminado enjuague	Ni	mg/L		0.93	2.2
cuatro plantas de laminado	Ni	mg/L		2	205
laminado plants enjuaguewaters	Ni	mg/L		2	900
laminado plants manual barrel y rack	Ni	mg/L		15	25
laminado plants laminado of plastics	Ni	mg/L		30	40
laminado plants laminado of zinc castings	Ni	mg/L		45	55
laminado plants laminado y anodizing enjuague	Ni	mg/L	3.2		
laminado plants large job shop	Ni	mg/L	5.7		
cinco plantas de laminado	Ni	mg/L	24	5	58
laminado plants mixed laminado enjuague	Ni	mg/L	35		
laminado plants large laminado plant combined flow	Ni	mg/L	46		
laminado plants large laminado plant segregated flow	Ni	mg/L	88		
laminado plants niquel plate enjuague	Ni	mg/L	99		
laminado plants niquel plate enjuague	Ni	mg/L	110		
laminado plants niquel plate enjuague	Ni	mg/L	119		

Fuente: Padilla Stevenel M. Remoción de Metales Pesados en Aguas Residuales Industriales por la Técnica de Precipitación alcalina



Continuación Tabla 3-4. Laminado

LAMINADO					
Proceso	Metal	Unidad	Promedio	Intervalo	
laminado plants níquel plate enjuague	Ni	mg/L	134		
plata laminado plata bearing desechos	Zn	mg/L		0	25
plata laminado alcalino desechos	Zn	mg/L		0.5	5.1
laminado general	Zn	mg/L		2.4	13.8
laminado de zinc en fundicion	Zn	mg/L		3	8
laminado general	Zn	mg/L		5	10
plata laminado acido desechos	Zn	mg/L		5	220
laminado general	Zn	mg/L		7	215
laminado laton	Zn	mg/L		10	60
laminado laton	Zn	mg/L		11	55
laminado general	Zn	mg/L		15	20
laminado zinc	Zn	mg/L		20	30
laminado general	Zn	mg/L		55	120
laminado zinc	Zn	mg/L		70	150
laminado zinc	Zn	mg/L		70	350
Laminado chrome	Zn	mg/L		245	1050
Laminado general	Zn	mg/L		440	930
laminado zinc	Zn	mg/L	23.2		
Laminado níquel	Zn	mg/L	30		
laminado zinc	Zn	mg/L	42		
laminado zinc	Zn	mg/L	480		

Fuente: Padilla Stevenel M. Remoción de Metales Pesados en Aguas Residuales Industriales por la Técnica de Precipitación alcalina

Tabla 3-5 Acabados Metálicos

ACABADOS METALICOS					
Proceso	Metal	Unidad	Promedio	Intervalo	
metal acabado	Cu	mg/L		0.5	5
Metal acabado inoxidable seetpickling	Ni	mg/L		0.2	400
Metal acabado metal-forging enjuague	Ni	mg/L		0.77	1.06
Metal acabado alcalino desechos	Ni	mg/L		2	21
Metal acabado acero pickling	Ni	mg/L		5	10
Metal acabado acid desechos	Ni	mg/L		12	48
Metal acabado mixed desechos	Ni	mg/L		17	51
Metal acabado laton plickling	Ni	mg/L	3		
Metal acabado small parts fabrication	Ni	mg/L	181	179	184
Metal acabado inoxidable seetpickling	Ni	mg/L	250		

Fuente: Padilla Stevenel M. Remoción de Metales Pesados en Aguas Residuales Industriales por la Técnica de Precipitación alcalina



Tabla 3-6 Procesos Metálicos.

PROCESOS METALICOS					
Proceso	Metal	Unidad	Promedio	Intervalo	
“Metal processing bright dip” desechos	Zn	mg/L		0.2	37
“Metal processing pickle” baño	Zn	mg/L		0.5	37
“Metal processing pickle” baño	Zn	mg/L		4.3	41.4
“Metal processing laton mill” desechos	Zn	mg/L		8	10
“Metal processing pickle” baño	Zn	mg/L		20	35
“Metal processing wire mill pickle”	Zn	mg/L		36	374
“Metal processing laton mill” desechos	Zn	mg/L		40	1463
“Metal processing bonderizing” baños	Zn	mg/L		1000	3000
“Metal processing bonderizing” baños	Zn	mg/L	10		
“Metal processing convension coating” enjuague	Zn	mg/L	30.7		
“Metal processing vanizing” enjuague	Zn	mg/L	500		

Fuente: Padilla Stevenel M. Remoción de Metales Pesados en Aguas Residuales Industriales por la Técnica de Precipitación alcalina

Tabla 3-7 Producción de Acero.

PRODUCCION DE ACERO					
Proceso	Metal	Unidad	Promedio	Intervalo	
acero mill effluent	Cr+3	mg/L		5	10
acero inoxidable enjuague acido	Cr+3	mg/L	3.5		
acero making degassing	Zn	mg/L		1	23
acero making open Herat	Zn	mg/L		2.1	1210

Fuente: Padilla Stevenel M. Remoción de Metales Pesados en Aguas Residuales Industriales por la Técnica de Precipitación alcalina

Tabla 3-8 Curtiduría.

CURTIDURIA					
Proceso	Metal	Unidad	Promedio	Intervalo	
curtiduria	Cr+3	mg/L		47	52
curtiduria	Cr+3	mg/L	42		
Curtiduría piel de borrego	Cr+3	mg/L		15	60
Leather curtiduria	Cr+6	mg/L	40		

Fuente: Padilla Stevenel M. Remoción de Metales Pesados en Aguas Residuales Industriales por la Técnica de Precipitación alcalina

Tabla 3-9 Producción de Baterías.

PRODUCCION DE BATERIAS					
Proceso	Metal	Unidad	Promedio	Intervalo	
lead battery manufactura	Zn	mg/L	54.5		

Fuente: Padilla Stevenel M. Remoción de Metales Pesados en Aguas Residuales Industriales por la Técnica de Precipitación alcalina



Tabla 3-10 Pinturas y Pigmentación.

PINTURAS Y PIGMENTACION					
Proceso	Metal	Unidad	Promedio	Intervalo	
pintura y tinta formulacion	Cu	mg/L		0	100
tinta formulacion	Cu	mg/L		0.01	6.4
Pintura formulacion	Cu	mg/L		0.04	0.4
Dye house desechos	Cr+3	mg/L	300		
chrome pigmentos production	Cr+6	mg/L		17	957
Pintura manufacturing	Cr+6	mg/L		0.4	7.5
tinta formulating waste	Cr+6	mg/L	150		
dye house waste	Cr+6	mg/L	300		
pintura y tinta formulacion	Ni	mg/L	0.5	0	40
chrome pigmentos manufacturing	Zn	mg/L		0	1000
chrome pigmentos manufacturing	Zn	mg/L		0	1702
tinta formulator (tub washwater)	Zn	mg/L		0.1	4.9
Pintura manufacturing desechos	Zn	mg/L		0.3	77.4
chrome pigmentos manufacturing	Zn	mg/L	0.02		
dye house waste	Zn	mg/L	7.5		

Fuente: Padilla Stevenel M. Remoción de Metales Pesados en Aguas Residuales Industriales por la Técnica de Precipitación alcalina

3.2.2 Caracterización de aguas industriales

A continuación se mencionaran aguas residuales reportadas den la bibliografía para diversos giros indústriales. Dichas composiciones se emplearan para el diseño de un agua residual sintética, la cual se usara durante la parte experimental de este trabajo.

Tabla 3-11 Características del Drenaje de Minas de Carbón.

Características del drenaje de minas de Carbón							
Drenaje ácido				Drenaje alcalino			
Parámetro	Rango		Promedio	Parámetro	Rango		Promedio
pH	2.7	7.7	3.6	pH	6	8.02	7.7
Alcalinidad	0	184	5	Alcalinidad	30	860	313
Fe total	0.1	440	52	Fe total	0.1	6.7	0.78
Fe Soluble	0	440	50	Fe Soluble	0	2.7	0.15
Magnesio	0.3	127	45	Magnesio	0	6.8	0.61
Al	0.1	271	71	Al	0	0.85	0.2
Zn	0.1	7.7	1.7	Zn	0	0.59	0.14
Ni	0	5	0.71	Ni	0	0.18	0.02
Sulfatos	22	3860	1842	Sulfatos	42	3700	1297
Amoniaco	0.5	22	6.5	Amoniaco	0	36	4.2
TDS	120	8870	4060	TDS	152	8358	2867
TSS	4	15878	549	TSS	1	684	96

Fuente: Padilla Stevenel M. Remoción de Metales Pesados en Aguas Residuales Industriales por la Técnica de Precipitación alcalina



Tabla 3-12 Características de aguas residuales provenientes de procesos de pinturas de aluminio por medio de un ácido corrosivo.

Características de aguas residuales provenientes de procesos de pintura de aluminio por medio de un ácido corrosivo		
Parámetro	Rango	
pH	2	12
Sólidos Suspendidos Totales	100	11000
Sólidos Disueltos Totales	1500	3500
Al Total	30	2500
Cr+6 Total	0.2	30
Cr+3 Total	1	400
Cu Total	0.2	2

Fuente: Padilla Stevenel M. Remoción de Metales Pesados en Aguas Residuales Industriales por la Técnica de Precipitación alcalina

Tabla 3-13 Acabado Metálico “Metal Plating”.

“Metal Plating” Michigan		
Componente	Unidad	Antes del Tratamiento
Cadmio	Ppm	1.3
Cromo	Ppm	127
Zinc	Ppm	145.2
Hierro	Ppm	>10000
pH	Ppm	<1

Fuente: Padilla Stevenel M. Remoción de Metales Pesados en Aguas Residuales Industriales por la Técnica de Precipitación alcalina

Tabla 3-14 Acabado Metálico “Metal Plating”, este de Michigan.

“Metal plating”, este de Michigan		
Componente	Unidad	Antes del Tratamiento
Cadmio	Ppm	0.79
Cromo	Ppm	5.1
Zinc	Ppm	4.12
Hierro	Ppm	37.4
pH	Ppm	7.4

Fuente: Padilla Stevenel M. Remoción de Metales Pesados en Aguas Residuales Industriales por la Técnica de Precipitación alcalina

3.2.3 Principales metales contaminantes por giro industrial

A continuación se enlistan las concentraciones de efluentes reportadas en la literatura de los metales de interés para este trabajo (Cadmio, Plomo y Cobre) en diferentes giros industriales las cuales pueden ser o no ocupadas para realizar muestras sintéticas de agua residual.



Tabla 3.15 Concentración de cadmio reportadas para agua residual

Concentración de cadmio reportadas para agua residual		
Fuente	Concentración de cadmio (mg/l)	
Agua de enjuague de acabado metálico		
Fabricación de sistema de control de calentamiento automotriz	14	22
Fabrica de caja de cambio automática	10	15
Acabado metálico	17	12
Purga de aclarador	48	158
	0.1	6
	0.4	58
Recirculación de aclarador	1000	3330
Manufactura de metales no ferrosos		
Fundición de cobre	0.09	1.08
Fundición y refinación de plomo	0.08	1.2
Fundición y refinación de zinc	15	
Manufactura Hierro y acero	0	80
Agua residual de fundición de acero	0.16	0.95
Agua residual de fundición de acero	0	0.74
Formulación de tintes y pinturas	0	0.81
Esmalte de porcelana	0	9.6
Drenaje ácido de minería	400	1000

Tabla 3-15 Concentración de cobre repostadas para agua residual.

Concentración de cobre reportadas para agua residual		
Fuente	Concentración de cobre (mg/l)	
Enjuague de Acabados	20	120
	0	7.9
	20	
	5.2	412
	6.2	88
	2	36
	3	30
	11.4	
	2.8	7.8
	21	
Enjuagues del baño de acabado de cobre		
Primer enjuague	183	
Segundo enjuague	2.2	
Acabados de soldadura de alambre de cobre		
Baño de acabado	3640	
Ácido gastado	34	
Agua de enjuague	2	10
Dispositivos de manufactura		
Ácido gastado	0.06	11
Desechos alcalinos	1	
Producción de calentadores automotriz	24	33
Terminados metálicos	0.5	5
Acabados plateados		
Transporte de plata	3	900
Desechos ácidos	30	590
Desechos alcalinos	3.2	19
Acabados de bronce		
Desechos de baño ácido	4	23



Continuación Tabla 3-15 Concentración de cobre repostadas para agua residual.

Concentración de cobre reportadas para agua residual		
Fuente	Concentración de cobre (mg/l)	
Enjuague de fabricación de bronce	4.4	8.5
	74	888
Enjuague de fabricación de cobre	19	74
Fabricación de tubos de cobre	70	
	800	
Extracción de cobre	0.28	0.33
Extracción de oro	20	
	3.2	
Drenaje ácido de minería	0.12	3.9
	51.6	128
	3.6	76
Formulación de pintura	0.04	0.4
Formulación de tinta	0.01	6.4
Formulación de pintura y tinta	0	100
Conservación de madera	0.05	1.1
Manufactura de sulfato de cobre	433	
	221	
Desechos de limpieza de calderas	0	334
	0	1.4
Refinación de petróleo	0	6
Esmalte de porcelana	0	12

Tabla 3-16 Concentración de plomo reportadas para agua residual.

Concentración de plomo reportadas para agua residual		
Fuente	Concentración de plomo (mg/l)	
Fabricación de baterías		
Partículas de plomo	5	48
Plomo soluble	0.5	25
Fabricación de baterías		
Partículas de plomo	0.4	66.5
Plomo soluble	2.6	5.1
Fabricación de baterías	40.3	319.4
	11.7	
Acabados	2	140
	0	30
	0.2	2
Licor de baño ácido de acabados	10	
Manufactura de televisores	380	400
Fabricación de vidrio	0.43	100
Esmalte de porcelana	2.9	
Agua de proceso de minería	0.018	0.098
Fabricación de tetraetilo de plomo	45	
Tinta gastada	94	
Fabricación de pintura	1.1	10
Formulación de tinta y pinturas	86	
Fabricación de pigmentos	1	200
	0.2	843
Fundición	0.77	
	29	170
Manufactura de anillos de pistón	94.6	



3.3 *Reglamentación en aguas*

3.3.1 **Normatividad Mexicana**

Durante la experimentación, se usara la normatividad mexicana correspondiente la cual incluirá la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA), La Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-93, La Norma Oficial Mexicana (NOM-053-SEMARNAT-93), la Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996 y la Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996. La técnica desarrollada durante este experimento deberá ser capaz de cumplir con toda al normatividad antes mencionada y vigente en el momento de su implementación.

La LGEEPA define como materiales peligrosos a los elementos, sustancias, compuestos, residuos o mezclas de ellos que, independientemente de su estado físico, representen un riesgo para el ambiente, la salud o los recursos naturales por sus características

La Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-1993 que establece las características de los residuos peligrosos Se entiende por residuos peligrosos a todos aquellos residuos, en cualquier estado físico, que por sus características corrosivas, reactivas, explosivas, tóxicas, inflamables o biológico-infecciosas (características CRETIB), representen un peligro para el equilibrio ecológico o el ambiente. En esta norma también se establecen las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen peligroso a un residuo por su toxicidad al ambiente. En dicha norma se plantea que; además de las características CRETIB, se tomará como base para determinar la peligrosidad de los residuos, el que éstos se encuentren comprendidos en los listados que se incluyen en sus anexos y que permiten su clasificación de acuerdo con su origen o composición, de la siguiente forma:

- Giro industrial y proceso;
- Fuente no específica;
- Materias primas que se consideran peligrosas en la producción de pinturas;
- Residuos y bolsas o envases de materias primas que se consideran peligrosas en la producción de pinturas



La Norma Oficial Mexicana (NOM-053-SEMARNAT-93) establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.

La Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Los límites máximos de descarga se presentan a continuación.

Tabla 3-17 Límites Máximos Permisibles Para Metales Pesados y Cianuros.

Parámetro (*) (mg/l)	Límites Máximos Permisibles Para Metales Pesados y Cianuros																			
	Ríos						Embalses Naturales y Artificiales				Aguas Costeras						Suelo			
	Uso en riego agrícola (A)		Uso publico urbano (B)		Protección de vida acuática (C)		Uso en riego agrícola (B)		Uso publico urbano (C)		Explotación pesquera navegación y otros usos (A)		Recreación (B)		Estuarios (B)		Uso en riego agrícola (A)		Humedales naturales (B)	
	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D
Arsénico	.2	.4	.1	.2	.1	.2	.2	.4	.1	.2	.1	.2	.2	.4	.1	.2	.2	.4	.1	.2
Cadmio	.2	.4	.1	.2	.1	.2	.2	.4	.1	.2	.1	.2	.2	.4	.1	.2	.05	.1	.1	.2
Cianuros	1	3	1	2	1	2	2	3	1	2	2	1	2	3	1	2	2	.3	1	2
Cobre	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6
Cromo	1	1.5	.5	.1	.1	1	1	1.5	.5	1	.5	1	1	1.5	.5	1	.5	.1	0.5	1
Mercurio	.01	.02	.005	.01	.005	.01	.01	.02	.005	.01	.01	.02	.01	.03	.01	.02	.005	.01	.005	.01
Niquel	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4
Plomo	.5	1	.2	.2	.2	.4	.5	1	.2	.4	.2	.4	.5	1	.2	.4	5	10	.2	.4
Zinc	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20

P.D = Promedio diario

P.M = Promedio Mensual

(A), (B) y (C): Tipo de cuerpo receptor segun la ley federal de derechos

Fuente: Anónimo. Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996

La Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. Los límites máximos de descarga se presentan a continuación.

Tabla 3-18 Límites Máximos Permisibles en Descarga a Sistema de Alcantarillado.

Parámetros (mg/l)	Límites Máximos Permisibles		
	Promedio mensual	Promedio Diario	Instantáneo
Arsénico total	0.5	0.75	1
Cadmio total	0.5	0.75	1
Cianuro total	1	1.5	2
Cobre total	10	15	20
Cromo hexavalente	0.5	0.75	1
Mercurio total	0.01	0.015	0.02
Niquel total	4	6	8
Plomo total	1	1.5	2
Zinc total	6	9	12

Fuente: Anónimo. Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996



3.3.2 Normatividad Mundial

El tema de la contaminación por metales es de importancia a nivel mundial, por esto, no solo en México existe normatividad al respecto. Países como industrializados como Inglaterra, Japón y la Unión Europea (UE) tienen estándares estrictos para los límites de emisión de los diferentes metales. Del mismo modo, organizaciones como la Organización Mundial de la Salud (OMS), han determinado límites de emisión. A continuación se mostrara la normatividad internacional y se realizara una comparación con la mexicana

Tabla 3-19 Límites Máximos de Metales Permisibles de Descarga Industrial en Inglaterra.

Límites Máximos de Metales Permisibles de Descarga Industrial en Inglaterra		
Parámetro	EQS (mg/l)	Medición
Cobre	0.01	A.D
Cromo	0.02	A.D
Níquel	0.15	A.D
Zinc	0.075	A.T
Plomo	0.01	A.D
Arsénico	0.05	A.D
Boro	2	A.T
Hierro	1	P
Vanadio	0.02	A.T
A = promedio anual		
D = disuelto		
P= 95% de las muestras		
T = total		
EQS = Estándar de Calidad Ambiental		

Tabla 3-20 Límite Máximos de Metales Permisibles de Descarga Industrial en Japón.

Límites Máximos de Metales Permisibles de Descarga Industrial en Japon		
Parámetro	Cuerpo receptor (mg/l)	Drenaje (mg/l)
Cadmio	0.1	0.1
Plomo	0.1	0.1
Mercurio total	0.005	0.005
Cobre	3	3



Tabla 3-21 Puntos de Referencia Internacional Para Agua Potable de la OMS para Metales.

Puntos de Referencia Internacional Para Agua Potable de la OMS Para Metales	
Parámetro	Valor Límite OMS (mg/l)
Aluminio	0.2
Antimonio	0.005
Arsénico	0.01
Bario	0.3
Berilio	no aplica
Boro	0.3
Cadmio	0.003
Cloro	250
Cromo	0.05
Cobre	2
Fluor	1.5
Hierro	no aplica
Plomo	0.01
Mercurio	0.001
Molibdeno	0.07
Níquel	0.02
Selenio	0.01
Plata	no aplica
Sodio	200
Uranio	1.4
Zinc	3

Tabla 3-22 Estándar Europeo de Calidad de Agua Potable para Metales.

Estándar Europeo de Calidad del Agua Potable Para Metales	
Parámetro	Valor Límite UE (mg/l)
Antimonio	0.005
Boro	1
Bromo	0.01
Cadmio	0.005
Cromo	0.05
Cobre	2
Fluor	1.5
Plomo	0.01
Mercurio	0.001
Níquel	0.02
Selenio	0.01

3.3.3 Comparación de Normativas Internacionales Contra Normativa Mexicana.

Debido a que la normatividad internacional cuenta con un mayor número de metales normados, solo se compara aquellos metales normados en México y solo se realizara esta



comparación con los países de de Inglaterra y Japón; debido a que los parámetros reportados en la bibliografía para la Unión Europea se encuentran reportados para agua potable.

Tabla 3-23 Comparación de Normativas.

Parámetro	México *	Inglaterra *	Japón *	OMS*
Cadmio	0.05	-	0.1	0.003
Plomo	0.2	0.01	0.1	0.01
Cobre	4	0.01	3	2
* Parámetro más estricto de la normatividad				

En la tabla anterior se puede ver como la normativa de de los países europeos es mucho más estricta, incrementando la dificultad para cumplirla; esto hace, que los equipos de las industrias ubicadas en estos países sean mucho más eficientes, así como su sistema de control de emisiones. Este hecho impulsa a las industrias al desarrollo de nuevas tecnologías para mejor aprovechamiento de las materias primas y para el control de los residuos, tendencia que debería ser implementada en por las industrias de nuestro país.

3.4 Técnicas de tratamiento de metales en agua residual.

3.4.1 Biológico

3.4.1.1 Biolixiviación

El género *Thiobacillus* comprende a bacterias capaces de obtener energía de la catálisis oxidativa de compuestos reducidos de azufre utilizando oxígeno como último aceptor electrónico. De este género, algunas especies acidófilas (resisten muy bajos valores de pH), mesófilas (actúan a temperaturas intermedias) y autotróficas (utilizan CO₂ como fuente de carbono), tales como *Thiobacillus ferrooxidans* y *Thiobacillus thiooxidans*, han mostrado sistemáticamente una acción importante en la solubilización de metales a partir de minerales sulfurados de baja ley. Esta acción se produce por ataque directo sobre la matriz sulfurada o, en el primer caso, por un mecanismo indirecto que implica la generación de un oxidante como hierro (III) el cuál luego actúa abióticamente sobre el sulfuro (Semenza, 2000).



Recientemente se ha aislado una nueva especie de *Thiobacillus*, denominada *Thiobacillus caldus*, que se encuentra asociada esencialmente a minerales sulfurados de baja ley. Esta especie, al igual que otras habitualmente reconocidas por su acción lixivante tales como *Thiobacillus ferrooxidans* o *Thiobacillus thiooxidans*, es quimiolitotrófica, autotrófica y acidófila pero el rango de temperaturas óptimo para su crecimiento es ligeramente mayor al de aquellas. La presencia de grandes poblaciones de *T. caldus* en explotaciones comerciales, sugiere que su relevancia en la lixiviación de sulfuros es mayor a la supuesta hasta el momento. Previamente, *T. caldus* solo ha sido utilizado en experiencia de biolixiviación en cultivos mixtos junto a bacterias hierro-oxidantes y siempre en presencia de hierro de modo que se genere un agente oxidante como el hierro (III) capaz de atacar abióticamente a los sulfuros (Semenza, 2000)..

En cualquiera de los casos mencionados, las bacterias del genero *Thiobacillus* biolixivian el metal mediante al producción de ácido sulfhídrico o algún otro ácido fuerte. Hecho que podría ser planteado para trabajos posteriores en el tratamiento de aguas residuales ya sea con una cepa específica del genero *Thiobacillus* o con un consorcio de ellas.

3.4.1.2 Biosorción.

El proceso de biosorción puede ser definido como la captación de contaminantes desde una solución acuosa por un material biológico a través de mecanismos fisicoquímicos o metabólicos. Debido a que los metales pueden llegar a tener efectos letales en la biomasa, esta debe de tener la capacidad de poner en funcionamiento mecanismos para contrarrestar los efectos tóxicos de los metales (procesos de bioacumulación y bioadsorción). Existen datos reportados de se ha usado en este tipo de procesos cepas de *Aspergillus terreus* fijado en una matriz de poliuretano, *Arthrobacter viscosus* inmovilizada en carbón activado granular y *Escherichia coli* inmovilizada en carbón activado con buenos resultados a concentraciones bajas de metal (Reyes, 2006)

3.4.2 Químico

3.4.2.1 Precipitación alcalina

La precipitación es un proceso físico-químico en el cual metales solubles e inorgánicos son convertidos a metales y sales inorgánicas relativamente insolubles al adicionar un agente precipitante. Comúnmente se utiliza un reactivo alcalino para poder aumentar el pH de la solución



y así disminuir la solubilidad del metal y por ende inducir la precipitación. La precipitación alcalina es un proceso automático y controlado por una solución de pH básico. Al aumentar el valor del pH con una solución común alcalina como NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, el hidróxido metálico correspondiente se vuelve insoluble y se precipita en la solución (Padilla Stevenel, 2005).

3.4.2.2 Intercambio Iónico

Tecnología viable cuando se trata de procesos con metales de gran valor agregado; debido a la posibilidad de crear resinas de alta selectividad a un metal específico. Sin embargo esta tecnología puede ser aplicada a procesos con concentraciones de metales fluctuantes al lograr homogenizar la concentración del material a tratar, dificultando el proceso de diseño (Padilla Stevenel, 2005).

Los procesos de Intercambio iónico son altamente dependientes del pH. El pH de la corriente tiene un impacto significativo en las especies metálicas presentes y en la interacción entre los iones y las resinas. La mayoría de los metales son removidos mejor a pH elevado por esta técnica, debido a la menor competencia de protones por sitios de adsorción (Padilla Stevenel, 2005).

3.4.3 Físicos

3.4.3.1 Osmosis Inversa

Esta técnica es usada principalmente para procesos de desalinización. Sin embargo, este proceso puede ser implementado para tratamiento de aguas residuales para remover materiales disueltos del agua después procesos de filtración profunda o micro filtración; alcanzando a remover sustancias en un rango de 0.001 hasta 0.0001 μm . este tipo de proceso de membrana produce iones, pero se requieren de presiones muy elevadas para que esta técnica funcione adecuadamente que van desde los 850 hasta los 7000 kPa (Padilla Stevenel, 2005).



3.4.4 Comparativos de eficiencias, rangos de operación, ventajas y desventajas.

A continuación se presenta una tabla comparativa de los métodos fisicoquímicos mencionados en las secciones 3.4.2, 3.4.3 y 3.4.4.

Tabla 3-24 Ventajas y Desventajas de las Tecnologías de Tratamiento.

Método	Ventajas	Desventajas
Precipitación	<ul style="list-style-type: none"> • Simplicidad de operación. • Alto nivel de eliminación de metales pesados. • Bajo costo de operación. 	<ul style="list-style-type: none"> • La presencia de agentes orgánicos disminuye su rendimiento. • Se necesitan agentes coagulantes y floculantes para separa los metales del efluente. • Generación de lodos con altos costos de tratamiento.
Intercambio Iónico	<ul style="list-style-type: none"> • Es posible la eliminación de metales a muy bajas concentraciones. • Alta selectividad. • Recuperación de metales por electrólisis. 	<ul style="list-style-type: none"> • La presencia de Calcio, Sodio y Magnesio disminuye el rendimiento • Intolerantes al cambio de pH • Los materiales orgánicos pueden envenenar la resina • Los materiales en suspensión deben de ser retirados primero
Ósmosis Inversa	<ul style="list-style-type: none"> • Altos niveles de remoción. • Fácilmente se puede automatizar. • No hay cambio en la composición química de las aguas residuales • Posible recuperación de metales pesados 	<ul style="list-style-type: none"> • Mediana selectividad y tolerancia a cambio de pH • Bajo tiempo de vida con soluciones corrosivas • Mantenimiento frecuente • Membranas costosas • Es necesario separar partículas insolubles o en suspensión para evitar saturación
Biológicos	<ul style="list-style-type: none"> • Altas eficiencias para bajas concentraciones. • Sencilla operación una vez arrancado el proceso. 	<ul style="list-style-type: none"> • Intolerancia a variaciones muy bruscas en la operación. • Condiciones de pH, temperatura y nutrientes deben de ser controladas muy de cerca. • Difícil arranque de planta • Generación de lodos. • Intolerancia a concentraciones elevadas de los metales

A pesar que los métodos biológicos y físicos presentan eficiencias de remoción muy altas, no lo hacen para concentraciones elevadas de metales o requieren un alto mantenimiento o condiciones específicas que pueden hacer más caro el tratamiento, por lo que los métodos químicos apuntan a ser una alternativa más viable para el tratamiento de metales pesados en agua residual.



3.4.5 Sulfurización

3.4.5.1 Definiciones

En el presente trabajo se realizaran mediante la técnica de sulfurización para lo cual es necesario definir que son los sulfuros metálicos y como se clasifican.

Se encuentran bien caracterizados 250 minerales. No se encuentran compuestos en los que el elemento metálico aparezca unido al S, o bien al As (Se, Te). También, pero menos frecuente, Sb y Bi. El S²⁻ actúa como anión en los sulfuros, mientras que el S⁶⁺ actúa dentro del grupo de los sulfatos (SO⁻). Los sulfuros son relativamente simples, unos 20 metales forman parte de ellos, tal es el caso del Pb, Zn, Ag, etc. La fórmula general para los sulfuros viene dada por A_mX_n, donde A representa a los elementos metálicos y X es el elemento no metálico. El orden de enumeración de los distintos minerales es el de la proporción decreciente A:X (Anónimo, 2006) . Para las sulfosales, la fórmula general viene dada por A_mB_pS, los metales sólo pueden ser tres: Cu, Pb ó Ag; y B, puede ser As, Sb ó Bi.

Tabla 3-25 Formulas Generales de Sulfuros y Sulfosales.

Fórmula general de los sulfuros	Fórmula general de las sulfosales
A X	A B S ₂
A ₂ X	A ₂ B S ₃
A ₂ X ₃	A ₃ B S ₃
A X ₂	A ₃ B S ₄
A B ₂	

La mayoría de los sulfuros van a tener estructuras de coordinación octaédrica o coordinación tetraédrica alrededor del S, así ocurre con la Galena (PbS) que posee una estructura tipo NaCl y con la Escalerita (ZnS). Las estructuras de las sulfosales son más complicadas, pudiendo encontrarse poliedros de coordinación distorsionada (Anónimo, 2006). Dentro de los sulfuros existe una amplia gama de colores: con Pb verdoso; As naranja o rojo; Cu azulados; Piritita amarillo y en general; las sulfosales presentan un brillo metálico (Anónimo, 2006).

Los sulfuros sedimentarios se dan en cuencas con condiciones muy reductoras, pero la mayoría de los sulfuros se forman en condiciones endógenas, la mayor parte en los primeros



estadios del magmatismo, durante la segregación magmática, en condiciones de inmiscibilidad química. Aunque la mayoría lo hacen en condiciones hidrotermales. Explicar este hecho es muy difícil, ya que los metales son muy insolubles incluso a temperaturas muy elevadas, entonces, habría que reunir grandes masas de agua (Anónimo, 2006). La forma de explicar este contenido en metales sería que estos:

- a) Estuvieran en forma de volátiles (cloruros). Se utiliza para explicar la formación de sulfuros a temperaturas elevadas como haluros y cloruros. Este tipo de transporte es válido para determinados sulfuros, sólo a altas temperaturas.
- b) En forma coloidal, se hará a bajas temperaturas. Generalmente, este tipo de transporte sólo es válido a bajas temperaturas.
- c) Transporte en forma de disolución, como iones simples o complejos (S y Cl). Muy importante. Este tipo de transporte es casi imposible en forma de iones simples, por lo que se da en forma de iones complejos de S y Cl; Los complejos de Cl se pueden explicar a temperaturas mayores y los polisulfurados en un intervalo de temperatura más amplio. Se puede explicar el transporte de iones complejos de S a bajas y a altas temperaturas, para ello el pH debe ser alcalino. Existen 2 ventajas fundamentales en el transporte de iones complejos: la solubilidad y que la distribución teórica zonal coincide con la observada en la naturaleza.

Existen dos clasificaciones generales; la química que se hace en función del radio del metal al de S y la Clasificación de Kostov basada en la paragénesis mineral la cual de explica a continuación (Anónimo, 2006).

- Compuestos intermetálicos: Dentro de esta clase existen 20 minerales: arseniuros, bismuturos y antimoniuros, que se encuentran combinados con Pd, Au, Ag y Cu.
- Sulfuros y compuestos relacionados:
 - Sulfuros metálicos. Se distinguen 5 asociaciones
 - 50Asociación Pt-Pd-Ru
 - Asociación Ni-Co-Fe.
 - Asociación Mo-W-Sn
 - Asociación Zn-Cu-Pb
 - Asociación Zn-Cu-Pb
 - Sulfuros Semimetálicos: sulfuros presentes en la naturaleza
- Sulfosales



- Sulfosales de Ag.
- Sulfosales de Cu
- Sulfosales de Pb

3.4.5.2 Producción de reactivos

Siendo el ácido sulfhídrico la base de la insolubilización de los metales a partir de azufre elemental, es necesario plantear una técnica de producción a nivel laboratorio del mismo. El ácido sulfhídrico es un ácido inorgánico formado por la disolución y disociación de Sulfuro de Hidrogeno (H_2S) en agua; es decir, solo se considera ácido sulfhídrico cuando se halla disuelto en agua.

El ácido sulfhídrico se obtiene naturalmente en el petróleo crudo, gas natural, gases volcánicos y manantiales de aguas termales. También puede ocurrir como resultado de la degradación bacteriana de materia orgánica en condiciones anaeróbica. Es, además, producto de los desperdicios de animales y humanos. Las bacterias que se encuentran en su boca y el tracto gastrointestinal producen ácido sulfhídrico al degradar materiales que contienen proteínas de origen animal o vegetal. El ácido sulfhídrico también puede ser producido por actividades industriales tales como procesamiento de alimentos, hornos de coque, fábricas de papel, curtidurías y refinerías de petróleo. En la industria el sulfhídrico es un subproducto de la limpieza del gas natural o de biogas que suele acompañar con concentraciones de hasta el 1–2 % (Anónimo, 2006).

En el laboratorio el sulfhídrico se puede generar convenientemente por reacción del ácido clorhídrico con sulfuro de hierro. Otro método es el calentamiento de una mezcla de una parafina (aceite usado) con azufre elemental; el cual será empleado durante esta tesis. La composición de dicha parafina se encuentra reportada por Meinz en su artículo “Used oil Characterization” el cual se encuadra en la sección de anexos.

3.4.5.3 Propiedades fisicoquímicas.

La propiedad química más importante en este trabajo es cuanto del sulfuro metálico es capaz de mantenerse en solución en una matriz acuosa. A continuación se enlistan las constantes de solubilidad de los sulfuros de Cadmio, Plomo y Cobre que son los metales de importancia en este experimento (Weast, 1998).

**Tabla 3-26 Constantes de Solubilidad de Sulfuros Metálicos.**

Sulfuro metálico	Formula	K_{ps}
Sulfuro de Cadmio	CdS	8×10^{-28}
Sulfuro de Plomo (II)	PbS	3.4×10^{-28}
Sulfuro de Cobre (II)	CuS	6.0×10^{-37}

Debido a que las constantes de solubilidad reportadas para los sulfuros muy pequeñas; y en general según la literatura se puede considerar a los sulfuros como material insoluble.

Otro término que puede ser empleado como parámetro como punto de control es la solubilidad reportada en la literatura de los sulfuros de interés, dichos parámetros se enlistan en la siguiente tabla (Weast, 1998).

Tabla 3-27 Solubilidad de Sulfuros Metálicos.

Parámetro	Formula	Color	Solubilidad (mg/l)	
			Agua Fria	Agua Caliente
Sulfuro de Cadmio	CdS	Amarillo-Naranja	1.30E-18	Coloide
Sulfuro de Plomo (II)	PbS	Negro metalico	1.244E-18	No aplica
Sulfuro de Cobre (II)	CuS	Negro	3.3E-20	No aplica

3.4.5.4 *Teoría de insolubilización-precipitación*

El método químico, el cual esta basado en la técnica de detección de cationes denominada “Marcha analítica de cationes del ácido sulfhídrico” usada para la detección de metales presentes. Las marchas analíticas sistemáticas, utilizan reactivos generales, que permiten la separación de los iones en grupos, normalmente por precipitación, después en algunos casos, se fraccionan estos en subgrupos, utilizando reactivos cada vez más selectivos, hasta la identificación.

Se entiende por marcha analítica al conjunto de reglas prácticas, que fundándose en el conocimiento de las propiedades de los iones, tienen como objeto separar de una manera sistemática los diversos iones contenidos en un problema para proceder a su definitivo reconocimiento. Esta técnica se divide en 5 grupos los cuales dependen de las cationes que se van a identificar y los reactivos que se emplean en para cada uno de los grupos (Burriel, 1989).

Primer grupo

En este grupo tiene como función, la separación de los cationes Ag^+ , Pb^{2+} , y Hg_2^{2+} y emplea como reactivo HCl. Este procedimiento tiene como fundamento el escaso producto de solubilidad



de los cloruros de los cationes permitiendo su separación de los demás cationes precipitándolos en HCl diluido (Burriel, 1989).

Para separar los diversos cloruros formados se utilizan los hechos siguientes.

1. Solubilidad del PbCl_2 en agua caliente.
2. La doble acción simultánea de del NH_3 sobre los cloruros de plata y mercuriosos, solubilizando el primero por la formación del complejo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ y provocando la disminución del segundo en Hg y $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$.

En la solución acuosa caliente se caracteriza el Pb^{2+} , con CrO_4^{2-} ó con I^- . En la amoniacal se caracteriza Ag^+ destruyendo el complejo mediante la adición de un ácido que precipita AgCl con Cl^- que había presente en la solución formado AgI con I^- .

Las operaciones necesarias para realizar la separación se resumen en los siguientes pasos de la etapa de análisis.

1. Precipitación de los cationes del grupo con HCl.
2. Separación de PbCl_2 por la solubilización en agua hirviente e identificación del Pb^{2+} en la solución.
3. Separación del AgCl por solubilidad en NH_3 e identificación del Pb^{2+} en la solución.
4. Confirmación del Hg_2^{2+} .

Segundo grupo

En este grupos se analizaran los cationes del Subgrupo II A, o del *Cu*: Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} y Cd^{2+} (incolores), Cu^{2+} (azul verdoso) y del subgrupo II B, o de las sulfosales: As^{3+} y As^{5+} , Sb^{3+} y Sb^{5+} ; Sn^{2+} y Sn^{4+} (todos incolores). Dentro de la cual se usara como reactivo al H_2S (Burriel, 1989).

Para este grupo es necesario fijar una determinada zona de pH que asegure la total precipitación de los sulfuros más solubles en este grupo (los de Cd, Sn y Pb) y que evite la precipitación de los sulfuros más insolubles del grupo tercero (los de Zn, Ni y Co). Una acidez Clorhídrica 0.3 M consigue esta separación. A este resultado se llegó por vía experimental, y más tarde tuvo su comprobación científica con la aplicación de la ley del producto de solubilidad y de la teoría de la ionización, si bien dentro de ciertos límites. Sin embargo, algunos cationes necesitan condiciones de acidez y temperatura especiales para su precipitación tota (Burriel, 1989).

La oxidación del H_2S originando precipitación de azufre, cuando es pequeña, incluso puede ser beneficiosa, porque facilitaría la formación de las sulfosales, pero si es excesiva, puede englobar cantidades notables de sulfuros, sustrayéndolos en parte al ataque ulterior de los reactivos. Cuando los oxidantes son enérgicos, pueden incluso oxidar el S^{2-} a SO_4^{2-} , el que inmediatamente precipitaría



Ba^{2+} , Sr^{2+} y parte del Ca^{2+} que pueda contener el problema, perturbando el análisis (Burriel, 1989). La secuencia de operaciones de operaciones a efectuar para la separación de este es la que se describe a continuación.

1. Ajuste de Acidez.
2. Precipitación con H_2S en dos fases: la primera en acidez 0.6 M de HCl en caliente y al segunda en un medio 0.3 M en frío.
3. Separación de los precipitados de los subgrupos.
4. separación de los e identificación de los cationes de cada subgrupo.

Tercer Grupo.

En este grupo se encuentran agrupados los cationes del subgrupo III A (trivalentes): Fe^{3+} (amarillo rojizo), Cr^{3+} (verde o violeta), Al^{3+} (incolore) y a los cationes de subgrupo III B (divalentes) que incluyen al Ni^{2+} (verde), Co^{2+} (rosa), Mn^{2+} (rosa débil) y al Zn^{2+} (incolore). Para llevar a cabo las reacciones pertinentes a este grupo es necesario usar $NH_4Cl + NH_3 + H_2S$ (Burriel, 1989). Se incluyen en este grupo aquellos cationes que precipitan en presencia de cloruro amónico con los reactivos amoníaco y ácido sulfhídrico.

Con $NH_4Cl + NH_3$ precipitan aquellos cationes cuyos hidróxidos poseen un K_s tan pequeño que precipitan con NH_3 aún en presencia de abundante cantidad de sales amónicas; tales son: Fe^{3+} , Cr^{3+} y Al^{3+} . Los restantes cationes no precipitan en estas condiciones porque no se alcanza el producto de solubilidad de sus hidróxidos por la escasa concentración de iones OH^- , disminuida por el efecto del ion común proporcionado por el NH_4Cl (Mn^{2+} y Mg^{2+}), y porque a esta acción se suma la formación de complejos aminados (Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}) (Burriel, 1989).

Con ácido sulfhídrico, en presencia de los reactivos anteriores, el Al^{3+} y Cr^{3+} quedan en forma de hidróxidos, mientras que el Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} y Zn^{2+} precipitan como sulfuros. Cuando se lleva a cabo la precipitación de los cationes de este grupo pueden suceder dos fenómenos (Burriel, 1989).

1. Precipitar con H_2S en medio amoniacal, con lo que se tiene un precipitado constituido por los sulfuros de Fe, Ni, Co, Mn y Zn y por los hidróxidos de Al y Cl. En solución quedan los grupos cuarto y quinto.
2. Precipitar primero con amoníaco y cloruro amónico; filtrar y en la disolución precipitar con sulfhídrico. El tercer grupo queda así dividido en dos subgrupos: el III A, con Al^{3+} , Fe^{3+} y Cr^{3+} , y el III B, con Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} y Zn^{2+}



Cuarto Grupo

A este grupo pertenecen los cationes Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} (incoloros). Separados ya los cationes de los grupos anteriores queda una disolución con los cationes alcalinotérreos y alcalinos. De éstos, sólo los elementos alcalinotérreos pueden precipitar al estado de carbonatos con el carbonato amónico, en medio amoniacal, por lo que así pueden separarse del grupo quinto. En ausencia de sales amónicas también precipitaría aquí parte del Mg^{2+} , precipitación que puede ser total en presencia de alcohol; alguna marcha aprovecha esta propiedad e incluye el Mg^{2+} en este grupo (Burriel, 1989).

El catión NH_4^+ , disminuye la concentración de CO_3^{2-} hasta tal punto que no se alcanza el producto de solubilidad del $MgCO_3$ y queda este catión en la solución.

Dada la semejanza del comportamiento químico de los elementos de este grupo cuarto (se encuentran juntos en la misma columna del Sistema Periódico), se deduce la dificultad de lograr una separación perfecta de los tres cationes y el gran número de esquemas propuestos para ello. Estos esquemas se fundamentan casi siempre en las diferencias en la solubilidad de las distintas Sales (Burriel, 1989). La secuencia de operaciones de operaciones a efectuar para la separación de este es la que se describe a continuación

1. Precipitación y separación de los cationes de este grupo al estado de carbonatos.
2. Separación de Ca^{2+} del Sr^{2+} y Ba^{2+} por disolución del carbonato cálcico en ácido nítrico concentrado.
3. Disolución del residuo insoluble en nítrico y separación e identificación del Ba^{2+} al estado de cromato.
4. Identificación del Sr^{2+} en el líquido procedente de separar el $BaCrO_4$.
5. Identificación del Ca^{2+} en la solución nítrica de la etapa 2.

Quinto Grupo

A este grupo final pertenecen los cationes Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4 . Al llegar a este punto, el líquido problema contiene abundancia de sales amónicas adicionadas en el transcurso del análisis de los grupos anteriores. Por esta razón, aun cuando el catión NH_4^+ se incluye en este grupo por no precipitar con los reactivos de los grupos precedentes, su reconocimiento debe hacerse directamente del problema, provocando su eliminación en forma de NH_3 por la acción de un álcali fuerte (Burriel, 1989).

También puede contener el problema, en este grupo, pequeñas cantidades de alcalinotérreos, debido a la pequeña solubilidad de sus carbonatos en NH_4Cl y, particularmente, si



se ha seguido el procedimiento de separación como sulfatos. Estas pequeñas cantidades pueden interferir el ensayo de la llama de los alcalinos y la precipitación del Mg^{2+} como fosfato, por lo que previamente deben eliminarse por adición de gotas de $(NH_4)_2SO_4$ y $(NH_4)_2C_2O_4$ (Burriel, 1989).

A continuación se presenta el método para analizar los cationes del quinto grupo.

1. Identificación del magnesio.
2. Eliminación de sales amónicas.
3. Identificación del potasio.
4. Identificación del sodio.
5. Identificación del NH_4 directamente del problema.

3.5 Manejo de residuos

3.5.1 Caracterización de residuos

Los productos obtenidos se consideraran residuos peligrosos de acuerdo a la norma oficial mexicana vigente NOM-052-SEMARNAT-1993, la cual establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente en su sección 5 inciso 5.5.2.4 establece que se considerara un residuo peligroso a aquellos que posean en su constitución cianuros o sulfuros que cuando se exponen a condiciones de pH entre 2 y 12.5 puedan generar vapores o humos tóxicos en cantidades mayores a 250 mg de H_2S/kg de residuo o 500 mg de H_2S/kg de residuo.

Se considerara como residuo peligroso de acuerdo a la oficial mexicana vigente, NOM-052-SEMARNAT-1993 en anexo 3 tabla 5 si el efluente final posee una concentración de metal superior a la mostrada en la siguiente tabla.

Tabla 3-28 Concentración Máxima Permitida de Metales en Efluentes.

Constituyente Metálico	Concentración Máxima Permitida (mg/l)
Arsénico	5
Bario	100
Cadmio	1
Cromo Hexavalente	5
Níquel	5
Mercurio	0.2
Plata	5
Plomo	5
Selenio	1



El ácido sulfhídrico se considerara como residuo peligroso de acuerdo al anexo 4 tabla 3 de la norma oficial vigente NOM-052-SEMARNAT-1993 debido a sus características en la calcificación CRETIB (corrosivo, reactivo explosivo, tóxico, inflamable y biológico infeccioso).

3.5.2 Normatividad

Todos los efluentes y productos obtenidos en este trabajo de investigación deberán cumplir con serán sometidos al cumplimiento de las normas nacionales vigentes NOM-052-SEMARNAT-1993, que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente y NOM-053-SEMARNAT-1993, que establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.

3.5.3 Análisis

En el presente trabajo de investigación, se usara como técnica de detección de metales presentes la absorción atómica. Para esto, es necesario establecer parámetros de operación óptimos para la detección de los diferentes metales. A continuación se establecerán parámetros de operación para un equipo de absorción atómica sin horno de grafito acoplado para Cadmio, Arsénico, Mercurio, Plomo y Cobre (Anónimo, 1989).

Tabla 3-29 Condiciones Óptimas de Trabajo Para Cadmio.

longitud de onda	apertura del mono cromador	Rango Optimo de Trabajo	
Nm	nm	µg/ml	
228.8	0.5	0.03	3
226.1	0.5	20	1000

Tabla 3-30 Condiciones Óptimas de Trabajo Para Plomo.

Longitud de Onda	Apertura del mono cromador	Rango Optimo de Trabajo	
Nm	nm	µg/ml	
217	1	0.1	30
283.3	0.5	0.5	50
261.4	0.5	5	800
202.2	0.5	7	1000
205.3	0.5	50	8000



Tabla 3-31 Condiciones Óptimas de Trabajo Para Cobre.

longitud de Onda	Apertura del mono cromador	Rango Optimo de Trabajo	
Nm	nm	µg/ml	
324.7	0.5	0.03	10
327.4	0.2	0.1	24
217.9	0.2	0.2	60
218.2	0.2	0.3	80
222.6	0.2	1	280
249.2	0.5	4	800
244.2	1	10	2000

Los parámetros antes mencionados se usaran para realizar las determinaciones de concentración de los diferentes metales en los efluentes del tratamiento, así como en la determinación del cumplimiento de la normatividad tanto nacional como internacional

3.5.4 Alternativas de aprovechamiento

Los sulfuros metálicos son principalmente usados como pigmentos para ciertos tipos de pinturas con finalidad artística; sin embargo, su uso ha venido en decaimiento debido a la toxicidad de los sulfuros.

Aun existen ciertos mercados en los cuales los sulfuros son necesarios. A continuación se mencionaran algunos giros industriales en los cuales son utilizados sulfuros como materia prima o parte de algún proceso industrial.

- Sulfuro de cadmio: pigmento conocido como amarillo de cadmio
- Sulfuro de plomo: usado como uno de los componentes principales de sensores infrarrojos.
- Sulfuro de cobre: Principal fuente de cobre para la industria minera.

3.6 *Análisis económico*

3.6.1 Tipos y teoría

Todo proyecto de investigación tiene como propósito final alguna aplicación económica, es necesario tener algún indicador que proporcione la certeza de que el proyecto es económicamente viable. Con este fin, la herramienta más útil para descubrir la rentabilidad de un proyecto es la realización de un análisis económico (Padilla Stevenel, 2005).



Una vez detectada un área de oportunidad (tratamiento de agua residual), es necesario conocer si el costo de inversión y operación del proyecto es justificable contra la ganancia que se espera obtener por la venta de producto o servicio; en este caso particular, se pretende ver si la tecnología propuesta en este trabajo de investigación presenta ventajas económicas sobre tecnologías ya existentes para remoción metales al presentar posible producto con valor agregado.

Para lograr este objetivo y realizar el análisis económico, se deben de considerar diferentes factores para poder realizarlo. Estos factores o componentes del análisis son: la inversión de capital fijo (inversión en maquinaria o equipo), mano de obra (número de empleados y su salario), servicios auxiliares (servicios que dependen de la producción como aire, agua, energía eléctrica, disposición de residuos, etc.), materia prima utilizada y productos principales y subproductos. Todos estos términos están vistos en periodos por año. Para realizar este estudio se tomaran en cuenta los conceptos de valor presente, valor futuro y periodo de recuperación mostrados en las ecuaciones 3.1 a 3.3 (Padilla Stevenel, 2005).

$$\text{Valor Presente} = \frac{\text{Valor Futuro}}{(1+i)^n}$$

Ecuación 3.1 Formula de Valor Presente Neto

Donde:

i = tasa de interés

n = número de periodos

$$\text{Valor Futuro} = \text{Valor Presente} \times (1+i)^n$$

Ecuación 3.2 Formula de Valor Futuro

Donde:

i = tasa de interés

n = número de periodos

$$\text{Periodo de Recuperación} = \frac{\text{Inversión de Capital}}{\text{Flujo de Capital}}$$

Ecuación 3.3 Formula de Periodo de recuperación.

