

Aguas residuales de industrias de galvanoplastia

Jairo Alberto Romero Rojas

A lo largo de este artículo se describe el proceso clásico de electrodeposición para recubrimiento y protección de productos metálicos, el origen de sus efluentes líquidos contaminantes y los métodos convencionales principales de tratamiento de dichos residuos industriales.

PROCESO DE GALVANOPLASTIA

En este tipo de industria se protegen los productos metálicos contra la corrosión mediante la aplicación superficial de una capa delgada de otro metal protector. La galvanoplastia involucra un tratamiento de limpieza inicial de la pieza para remover aceites, grasas e impurezas, seguido de un proceso de fijación de la capa protectora deseada, mediante electrólisis, y de un lavado final.

Los insumos que usualmente se utilizan en el proceso son ácido crómico, sulfatos de cobre y de níquel, cianuros de sodio, cromo y zinc; hidróxido de zinc, cloruro de níquel y de cadmio; ácido bórico, ácido clorhídrico, solventes orgánicos, desengrasantes alcalinos, ácido sulfúrico, y otros de menor importancia. Si se tiene en consideración que los compuestos mencionados involucran metales pesados y tóxicos, y que las descargas importantes se realizan en forma puntual a intervalos diarios y semanales de acuerdo con los volúmenes de producción, se concluye que los efluentes de este tipo de industria implican un riesgo de altas cargas de choque de características tóxicas en las corrientes superficiales del área.

En una industria caracterizada dentro de este grupo se encontraron descargas puntuales con volúmenes entre 32 y 428 litros, con concentraciones de cromo entre 6 y 125 mg/L y de níquel entre 1,5 y 8,8 mg/L. En general, este tipo de industria requiere oxidación de cianuro, reducción del cromo hexavalente, remoción de metales pesados y control de pH en sus aguas residuales.

El proceso de recubrimiento se puede dividir en tres etapas principales:

Decapado

La galvanoplastia involucra un tratamiento de limpieza inicial de la pieza para remover aceites, grasas e impurezas, seguido de un proceso de fijación de la capa protectora deseada, mediante electrólisis, y de un lavado final.

Esta etapa es necesaria para remover impurezas metálicas indeseables, óxidos metálicos y otras costras que pueden dificultar el trabajo de recubrimiento. El tipo de proceso de decapado depende de la capa que se va a remover y de la base metálica. La mayoría de los procesos de decapado son de naturaleza ácida y consisten en soluciones de ácido sulfúrico, nítrico, clorhídrico y fluorhídrico, aunque este último se emplea rara vez. Además de los baños ácidos se usan baños alcalinos con soluciones de sulfito de sodio, cianuro de sodio, hidróxido de sodio y azufre. El rango de concentración de los baños químicos para decapa-

Ingeniero civil, MEEE, miembro del Consejo Directivo y profesor de la Escuela Colombiana de Ingeniería.

do está entre 5 y 10%. En los últimos años se ha desarrollado un método de tipo electrolítico, que presenta gran economía de tiempo de proceso. En este método el material que se va a tratar constituye el ánodo de una celda electrolítica y el electrolito es una solución similar a las mencionadas con anterioridad. Los productos residuales resultantes en los dos tipos de tratamientos mencionados son esencialmente los mismos.

Limpieza

El proceso de limpieza se usa para remover aceites, grasas y tierras adheridas. Se utilizan tres tipos de limpiadores: solventes orgánicos, ácidos y álcalis. Los solventes orgánicos se usan principalmente para remover los aceites y grasas; éstos no contri-

buyen en forma significativa a la contaminación de los licores residuales. Los ácidos se emplean para la neutralización de los álcalis usados en el proceso de decapado; los más utilizados son soluciones diluidas de ácido sulfúrico, clorhídrico y nítrico, con concentraciones de 1 a 5%. Las soluciones alcalinas consisten en emulsiones orgánicas, limpiadores álcalis por remojo y electrolimpiadores alcalinos. Las emulsiones orgánicas son solventes derivados del petróleo o del alquitrán, mezclados con un emulsificante.

Los limpiadores por remojo consisten en hidróxido de sodio, ortofosfatos, complejos fosfatados, silicatos, carbonatos, hidróxido de potasio y emulsificadores orgánicos, en concentraciones del 2 al 4%. Los

electrolimpiadores son similares a los limpiadores por remojo, con dos excepciones: no contienen emulsificadores orgánicos y la alcalinidad es diferente para lograr una mayor conductancia (ya que a mayor dilución la ionización de un electrolito fuerte es casi total). Pueden emplearse como limpiadores catiónicos o aniónicos; a la limpieza por el sistema catiónico le sigue por lo general una limpieza de tipo aniónico, invirtiendo simplemente la polaridad en el mismo baño.

Deposición

En esta parte del proceso se produce el recubrimiento metálico propiamente dicho. El material que se va a recubrir se coloca como cátodo de una celda electrolítica, la cual con-

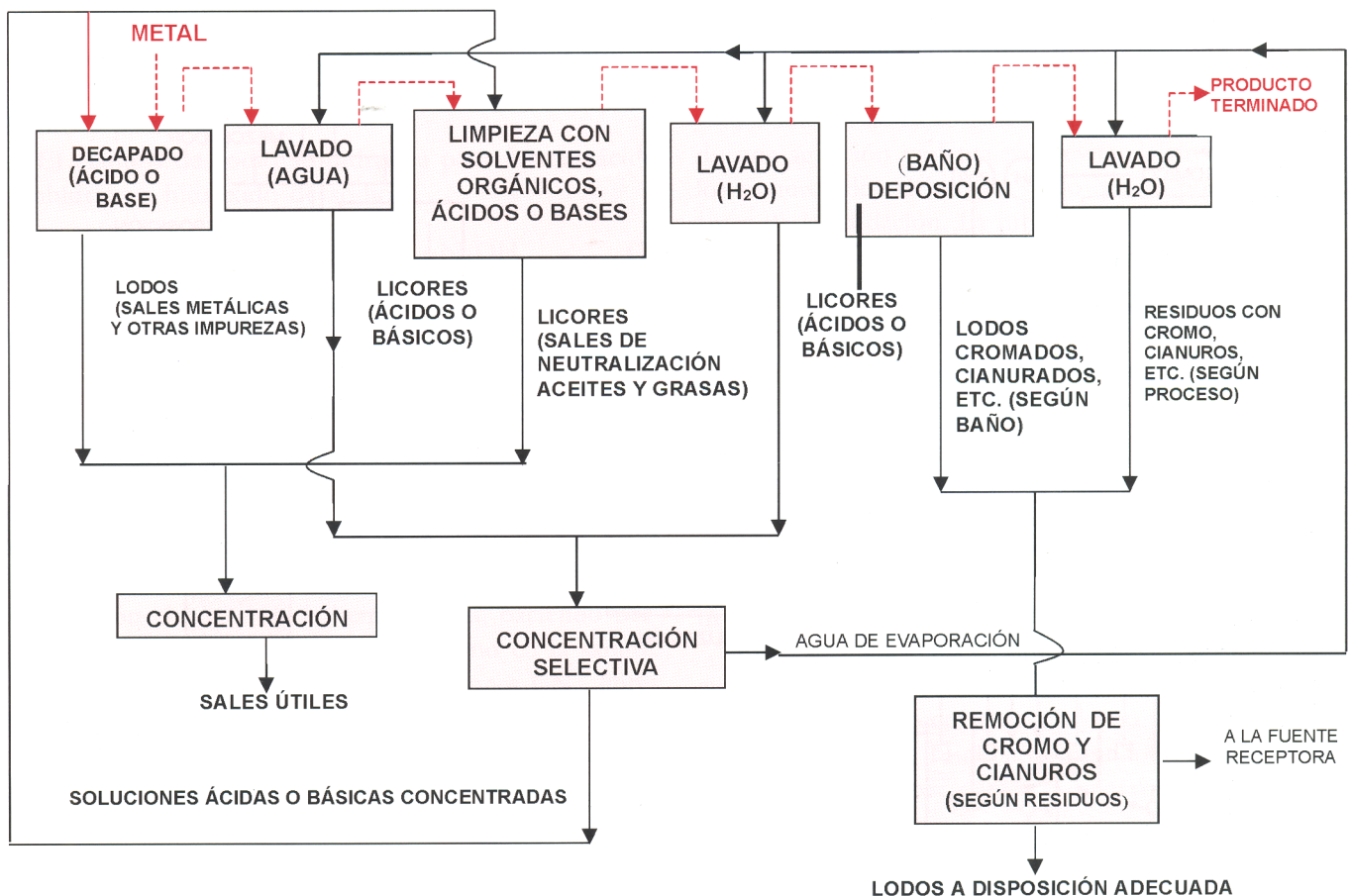


Figura 1. Diagrama de flujo del proceso de electrodeposición.

tiene el baño o electrolito que se ha seleccionado para cada proceso específico.

EFLUENTES CONTAMINANTES

Efluentes de cochada

1. Soluciones del proceso de decapado: contienen residuos ácidos o básicos e impurezas metálicas, que se producen en lapsos más o menos definidos cuando se ha agotado la solución original por contaminación con impurezas o porque se han perdido sus propiedades de remoción.

2. Soluciones del proceso de limpieza con residuos de aceites, grasas, tierras, álcalis y ácidos.

3. Soluciones del baño electrolítico: la composición y naturaleza de estos residuos dependen del tipo de recubrimiento efectuado y, por tanto, de la composición del baño o electrolito usado para el proceso.

Aguas de enjuague

Se originan en las operaciones de enjuague o lavado entre cada una de las etapas del proceso, después de obtenido el producto final. Son el resultado de las soluciones diluidas de los elementos componentes de los baños de tratamiento (residuos ácidos, básicos, cianurados, etc.).

En la figura 1 puede verse un diagrama de flujo de un proceso general de electrodeposición.

Tratamiento de los residuos del proceso de galvanoplastia

Los métodos usados para adecuar los residuos de las plantas de recubrimientos metálicos incluyen:

1. Modificación del diseño y de la operación del proceso para minimizar o eliminar residuos. Para el efecto se sugiere evaluar las siguientes medidas de control:

a) Instalación de un tanque de emergencia, alimentado por gravedad, para almacenar los metales tóxicos y sus sales.

b) Eliminación de los recipientes frágiles usados para el envase de materiales concentrados.

c) Diseño de recipientes especiales para recolección del flujo proveniente de fugas o goteo y de fuentes rociadoras para el lavado.

d) Reducción de derrames, goteos al piso u otras pérdidas, mediante canales que permitan descargar estas pérdidas a un tanque de almacenamiento.

e) Utilización de enjuague de alta presión con el objeto de disminuir el uso de agua de lavado.

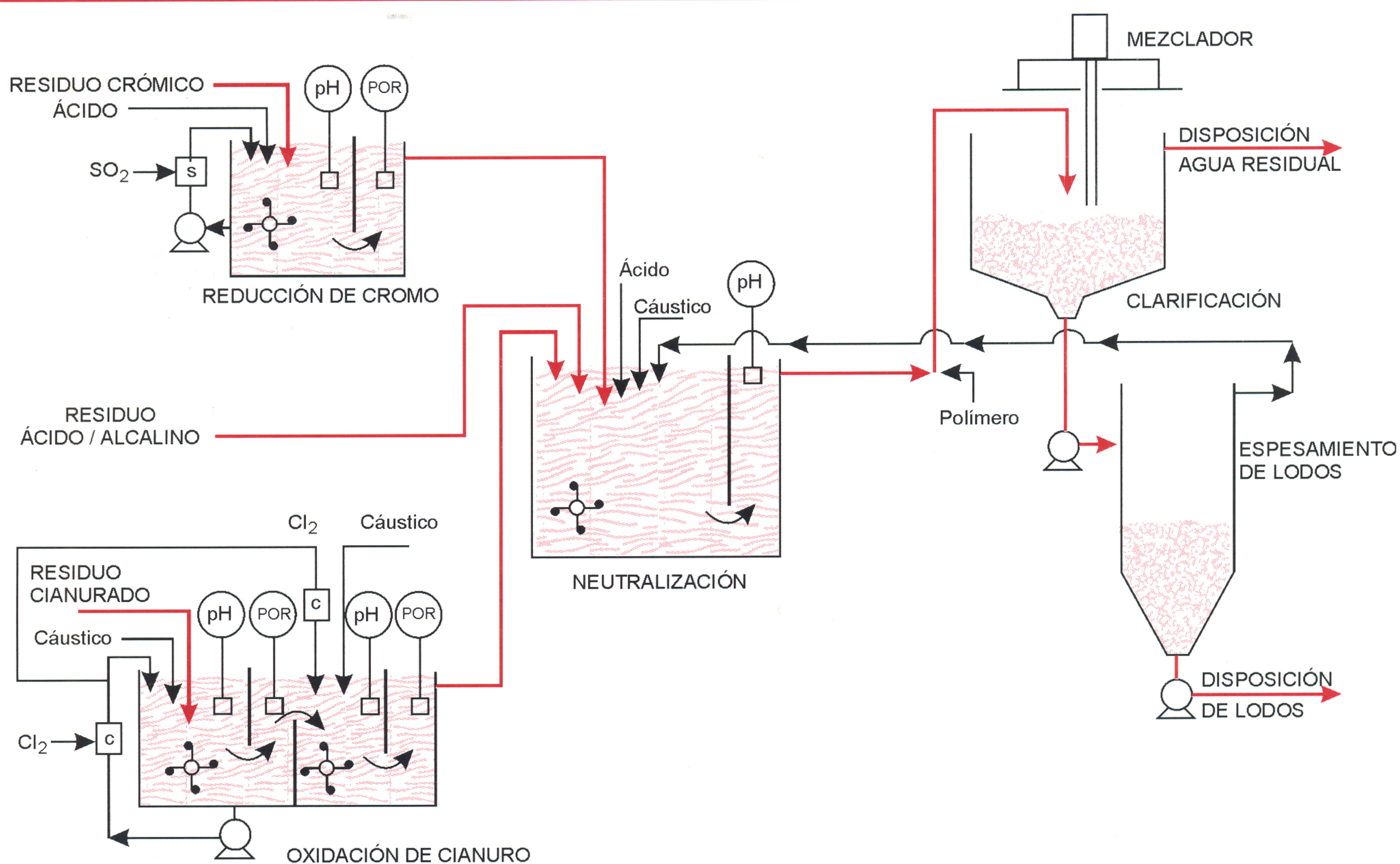


Figura 2. Planta de tratamiento convencional de aguas residuales de la industria de galvanoplastia.

f) Recuperación de los metales valiosos que se puedan encontrar en los residuos de las soluciones electrolíticas de la celda de deposición.

g) Evaporación de los residuos reusables hasta una concentración conveniente y recirculación al baño electrolítico a una tasa igual a la de pérdidas del baño electrolítico.

2. Instalación de una planta de tratamiento para disminuir o remover la toxicidad de los materiales presentes en el efluente. En la figura 2 se muestra un esquema de una planta de tratamiento convencional para aguas residuales de la industria de galvanoplastia con cromo, cianuros, otros metales pesados, ácidos y álcalis. La planta de tratamiento físico químico persigue tres objetivos principales:

- Remoción de cianuros
- Remoción de cromo
- Remoción de otros metales, aceites y grasas.

Tratamiento de cianuros

La mayor parte de los procesos industriales que usan cianuros, los agregan en forma de cianuro de sodio, NaCN, o de cianuro de hidrógeno, HCN. El ion CN^- es un constituyente de las aguas residuales de la industria de galvanoplastia y de las industrias de extracción de oro y plata.

El cianuro de sodio se hidroliza para formar ácido cianhídrico e hidróxido de sodio



La ionización del HCN es función del pH. Para pH igual o menor que 7,0 casi todo el cianuro existe como HCN; para pH igual o mayor que 11,5 el cianuro existe como CN^- . El cianuro forma complejos con metales como el cadmio, el hierro, el níquel y otros metales existentes en aguas residuales industriales, algunos de muy alta toxicidad. El ion CN^- produce una reacción irreversible con el hierro de la hemoglobina, haciendo perder la capacidad de transporte de oxígeno en la sangre. En el proceso de oxidación, todos los iones CN^- , libres y asociados, deberán removerse.

Para tratamiento de los cianuros se utilizan alrededor de diez métodos:

- Cloración gaseosa
- Tratamiento con hipocloritos
- Tratamiento con KMnO_4
- Tratamiento con ozono

- Conversión a complejos de cianuro menos tóxicos
- Oxidación electrolítica
- Acidificación
- Métodos con cal y azufre
- Intercambiadores iónicos
- Secado completo por calentamiento

En orden de importancia y uso, los dos principales son el proceso de dos etapas de cloración alcalina y el de oxidación con KMnO_4 .

Tratamiento de cianuros mediante cloración alcalina

El método de cloración alcalina en dos etapas es el más popular para tratamiento de aguas residuales con cianuro y se usa en procesos de cochada o de flujo continuo.

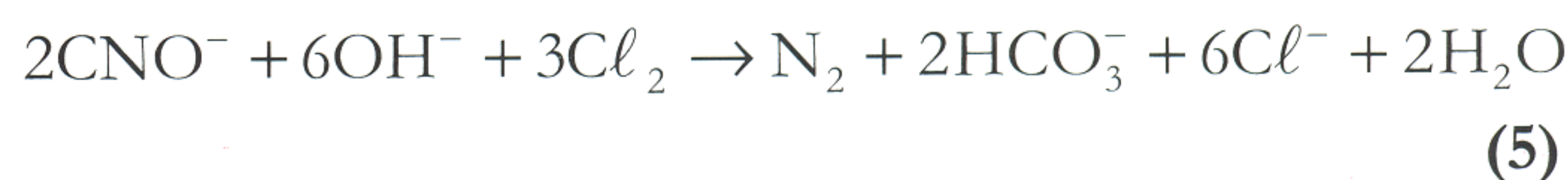
En la primera etapa se realiza la oxidación del cianuro o CN^- en cianato o CNO^- ; el cianato es mil veces menos tóxico que el cianuro⁽¹⁾ y, por ello, la primera etapa puede ser la única necesaria por razones de toxicidad. Para asegurar una oxidación completa y rápida de los cianuros en cianato, la reacción debe realizarse a pH alto, del orden de 9 a 11, agregando cal apagada o hidróxido de sodio; además, el pH alto impide la formación de ácido cianhídrico, el cual es muy peligroso.

La adición de cloro gaseoso debe hacerse manteniendo una agitación violenta para evitar la precipitación de los cianuros de calcio o de sodio que se podrían formar antes de la oxidación. La presencia de complejos metálicos de cianuro obliga a suministrar un exceso de cloro que garantice la oxidación de todos los cianuros. Las ecuaciones propuestas para esta etapa del proceso son la 3 y la 4.



La ecuación 3 indica que se requieren $(2 \times 35,5/26)$ 2,7 mg de Cl_2 y $(2 \times 17/26)$ 1,3 mg de OH^- para convertir 1 mg de CN^- en CNO^- .

En la segunda etapa se supone que se realiza la oxidación del cianato en bicarbonato y en nitrógeno gaseoso. Esta etapa es necesaria cuando no se permite la descarga de cianatos y se debe destruir todo el cianuro con cloro. Las ecuaciones para representar esta etapa son la 5 y la 6⁽¹⁾.



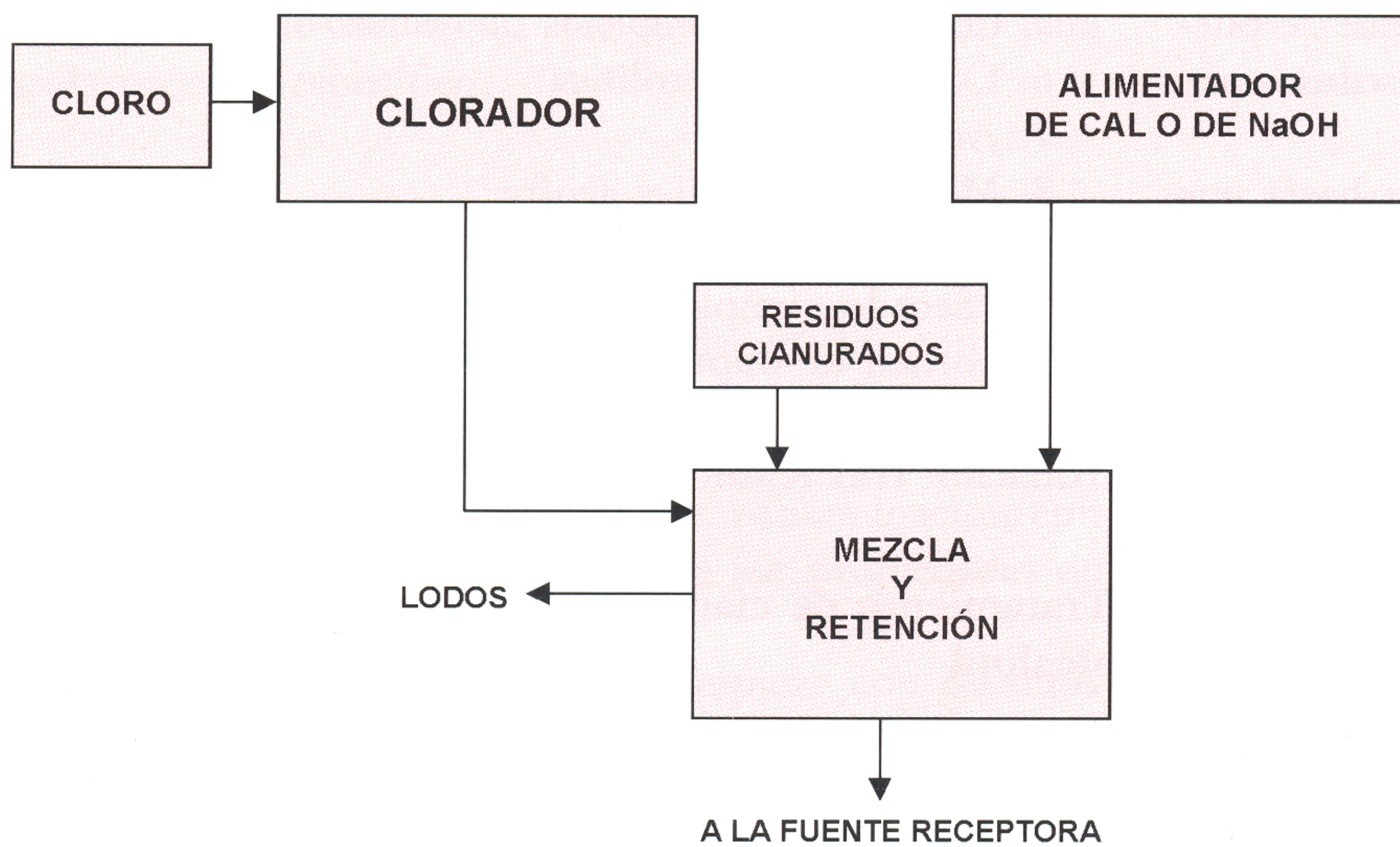
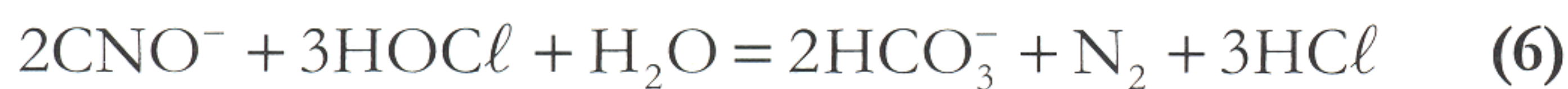
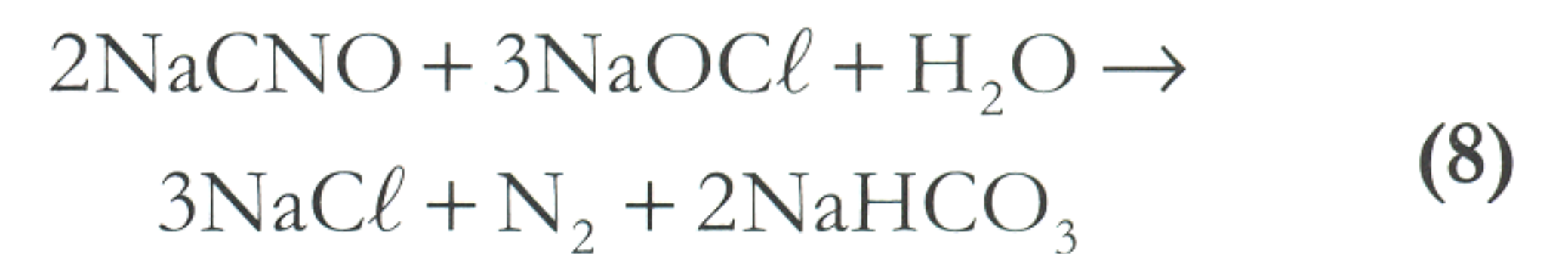


Figura 3. Cloración alcalina por cochadas de residuos cianurados.

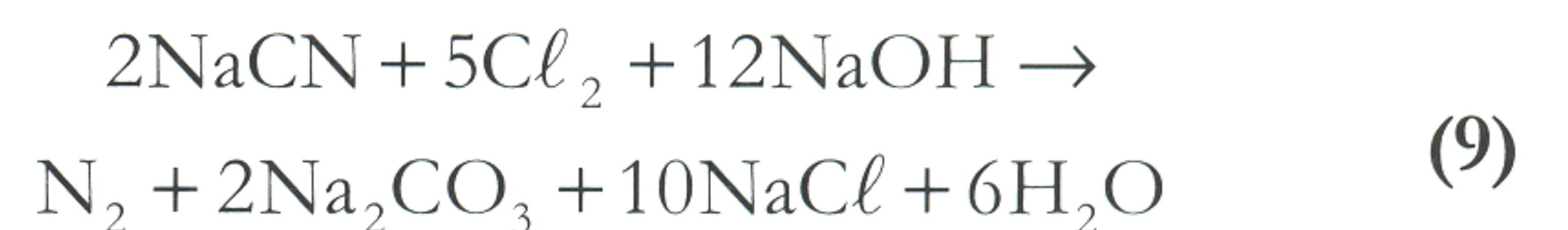


La ecuación 5 indica que se requieren $(3 \times 35,5/42)$ 2,5 mg de Cl_2 y $(6 \times 17/34)$ 2,4 mg de OH^- por cada mg de CNO^- existente. Además, la ecuación 6 indica que la oxidación del cianuro debe hacerse a pH bajo, generalmente menor de 8,5⁽³⁾, para asegurar que la forma predominante de cloro sea la del ácido hipocloroso o HOCl. Cuando se usa hipoclorito de sodio para la oxidación,

la reacción típica en la primera y segunda etapas se puede representar por las ecuaciones 7 y 8⁽³⁾. El tiempo de reacción en cada etapa es de aproximadamente media hora.

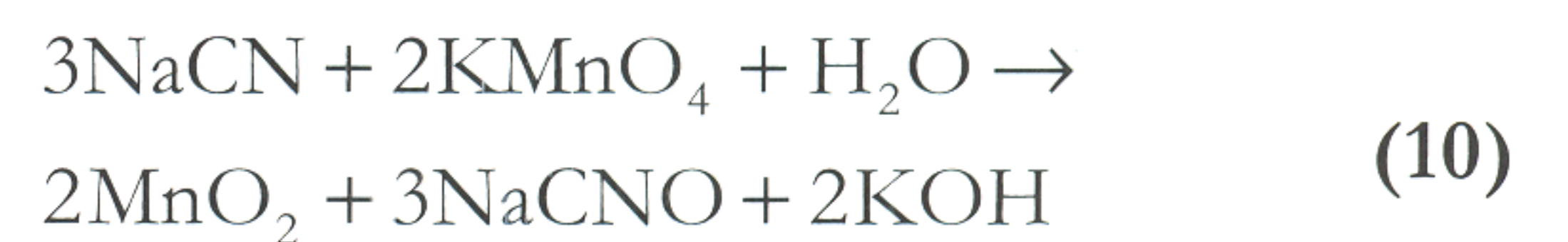


El tratamiento con cloro gaseoso en exceso a pH alto, cerca de 11, se ha usado en plantas de flujo en cochada o continuo, como las de las figuras 3 y 4. La reacción con cloro en exceso, en presencia de soda cáustica, se representa por la ecuación 9⁽⁵⁾.



Tratamiento de cianuros mediante oxidación con KMnO_4

En este proceso, el cianuro es oxidado hasta cianato a un pH que fluctúa entre 6 y 8, reduciéndose de esta manera el contenido de cianuro hasta aproximadamente 0,5 mg/L.



El requerimiento teórico de reactivo, según la ecuación 10, es de 4 mg de KMnO_4 por mg de CN. Este método es particularmente conveniente para efluentes que no contienen una cantidad excesiva de cianuro. El equipo requerido para el proceso es simple pero el costo de los reactivos es alto. La operación, realizada a pH bajo, disminuye el costo de los álcalis y elimina la necesidad de neutralización posterior con ácidos. Es necesario remover el exceso de permanganato después del tratamiento, para lo cual el efluente se puede tratar a través de tierra pantanosa, antes de ser descargado a la fuente receptora.

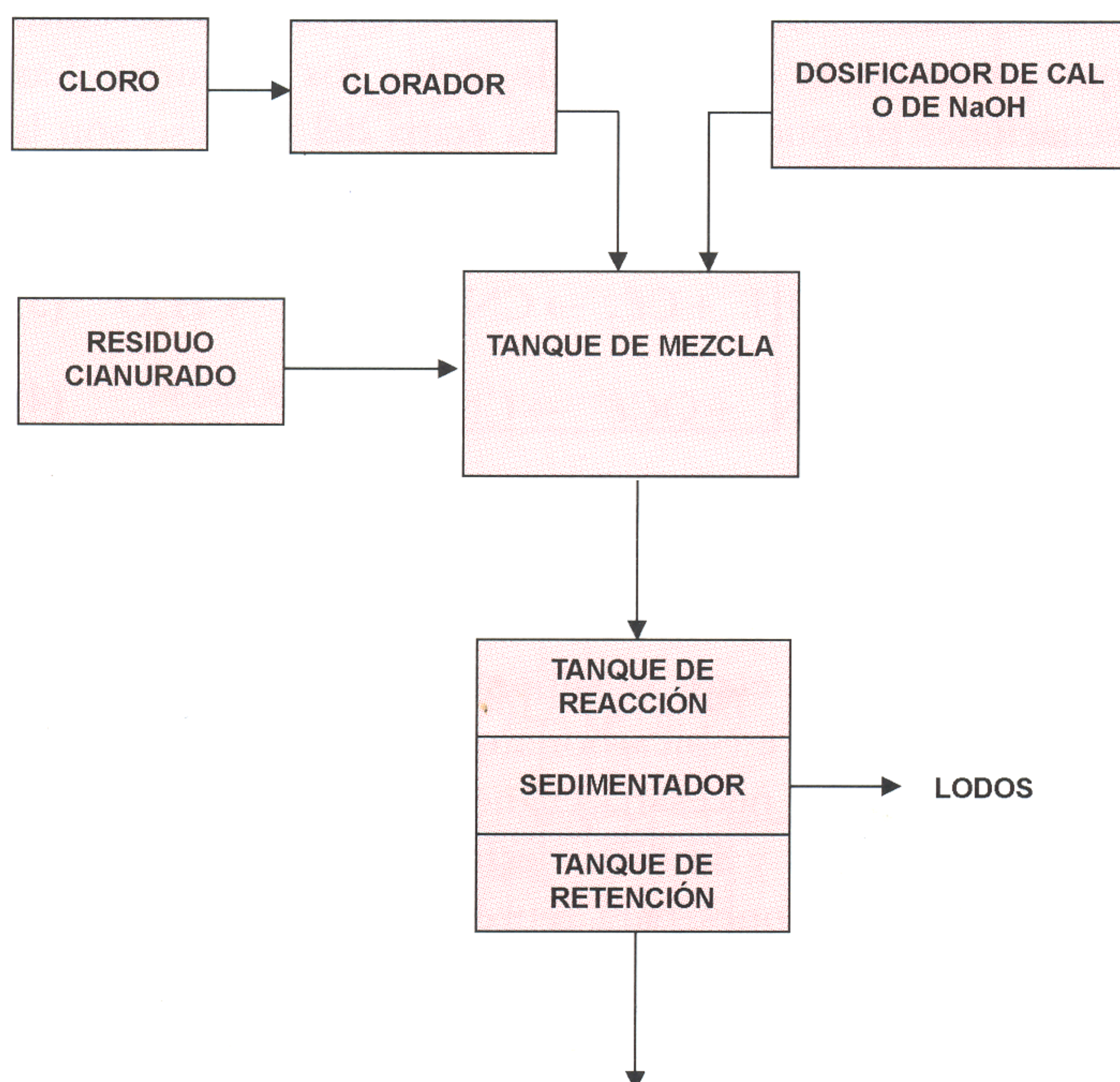


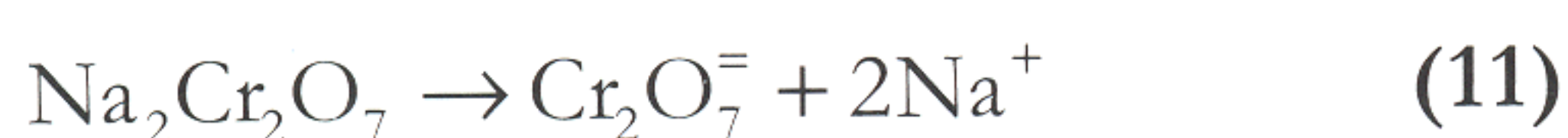
Figura 4. Cloración continua de residuos cianurados.

Tratamiento de aguas residuales con cromo

El cromo puede existir en aguas residuales como Cr^{++} , Cr^{3+} o Cr^{6+} . El cromo hexavalente es tóxico cuando se ingiere y produce tumores en los pulmones cuando se

inhala. Las aguas residuales con cromo deben separarse de los residuos cianurados porque ellas deben acidificarse para lograr la reducción del cromo hexavalente a cromo trivalente y porque si existiese cianuro se produciría en esta etapa ácido cianhídrico, el cual es de alta peligrosidad.

En la industria de recubrimiento metálico se emplean baños de cromo hexavalente en forma de dicromato de sodio, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, o de trióxido de cromo, CrO_3 . Cuando se usa dicromato de sodio se produce ion dicromato divalente, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; cuando se utiliza trióxido de cromo se forma ácido crómico, H_2CrO_4 .



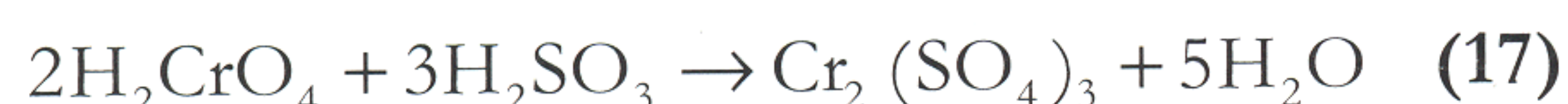
El ácido crómico se ioniza como ion ácido cromato, HCrO_4^- y como ion cromato CrO_4^{2-} . A pH entre 1,5 y 4,0, predomina el ion HCrO_4^- ; a pH 6,5, las cantidades de HCrO_4^- y de CrO_4^{2-} son iguales; para pH mayor de 6,5 predomina el ion cromato CrO_4^{2-} . Además, el ion dicromato existirá en equilibrio con el ion ácido cromato.



El tratamiento químico de aguas residuales de cromo exige la reducción del cromo hexavalente (Cr^{6+}) como ácido crómico o cromatos en cromo trivalente (Cr^{+++}), mediante un agente reductor como el dióxido de azufre o SO_2 , el sulfato ferroso o FeSO_4 , el bisulfito de sodio o NaHSO_3 y el metabisulfito de sodio o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. En una segunda etapa, el cromo trivalente es precipitado como hidróxido crómico, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, mediante cal o hidróxido de sodio.

Tratamiento con dióxido de azufre

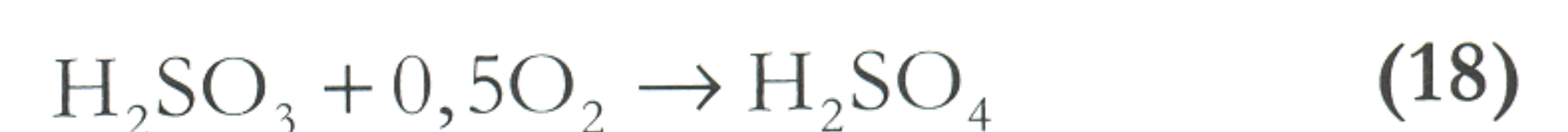
El dióxido de azufre reacciona para producir ácido sulfuroso o H_2SO_3 , el cual hace de agente reductor del cromo hexavalente.



El color ámbar o amarillo oscuro de la solución de cromo hexavalente se vuelve verde pálido cuando el cromo ha sido reducido a cromo trivalente. El cambio

de color es un buen indicador del proceso, pero se prefiere control por potencial de oxidación reducción (POR). La reacción de reducción del cromo procede mucho más rápido a valores bajos de pH cuando la concentración de ácido sulfuroso es máxima; generalmente se ejecuta a pH en el intervalo 2 a 3, agregando H_2SO_4 al agua residual y garantizando la existencia de suficiente acidez mineral para que la reducción sea completa.

La ecuación 17 indica que se requieren $(3 \times 64 / 2 \times 52)$ 1,85 mg $\text{SO}_2/\text{mgCr}^{6+}$ en la etapa de reducción. Además, si existe oxígeno disuelto, éste ejerce un consumo adicional de ácido sulfuroso y, por consiguiente, de dióxido de azufre.

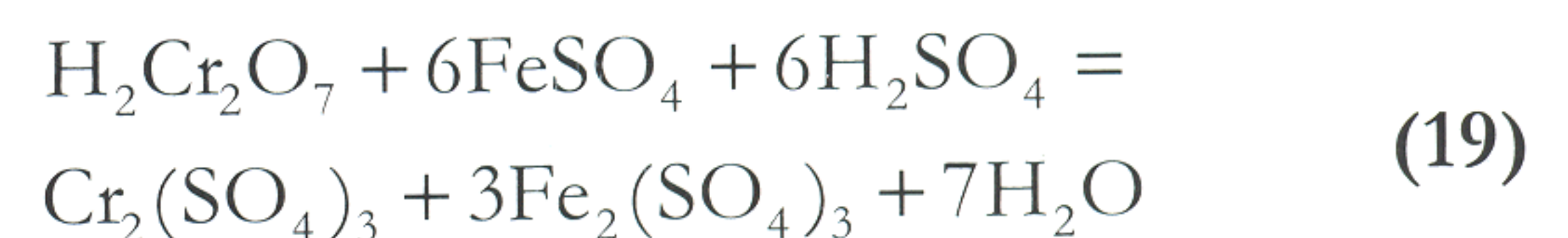


La ecuación 18 indica que se requieren $(64/16)$ 4 mg SO_2/mgO_2 y que por cada miligramo de oxígeno se producen 6,1 mg de ácido sulfúrico.

Tratamiento con sulfato ferroso

El método consiste en la reducción del cromo hexavalente a cromo trivalente empleando como agente reductor el sulfato ferroso en presencia de un ácido mineral, para combinarse con el cromo reducido y lograr de esta manera la estabilización del pH a un valor de 3 o menos, condición necesaria para asegurar una reacción completa. Después de terminada la reducción y con el objeto de neutralizar el ácido y precipitar el cromo trivalente, se le agrega un álcali, generalmente cal apagada.

La reducción del cromo hexavalente en cromo trivalente se puede representar por la ecuación 19.



La precipitación del cromo trivalente mediante cal se puede representar por las ecuaciones 20 y 21.

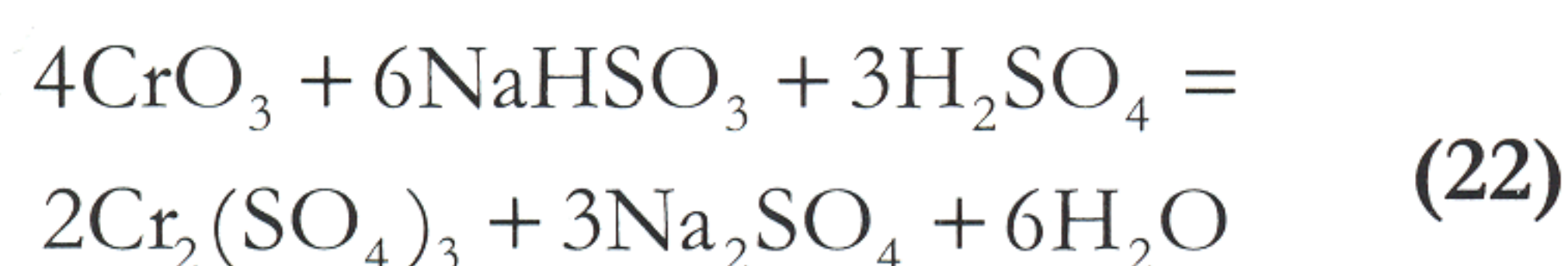


De las ecuaciones 19 a 21 se deduce que para tratar un mg/L de cromo se requieren 16 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 6 mg/L de H_2SO_4 y 4,3 mg/L de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Como producto se obtiene un lodo con una composición aproximada de 2 mg/L de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, 2,1 mg/L de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y cerca de 7,6 mg/L de CaSO_4 por mg/L de cromo tratado.

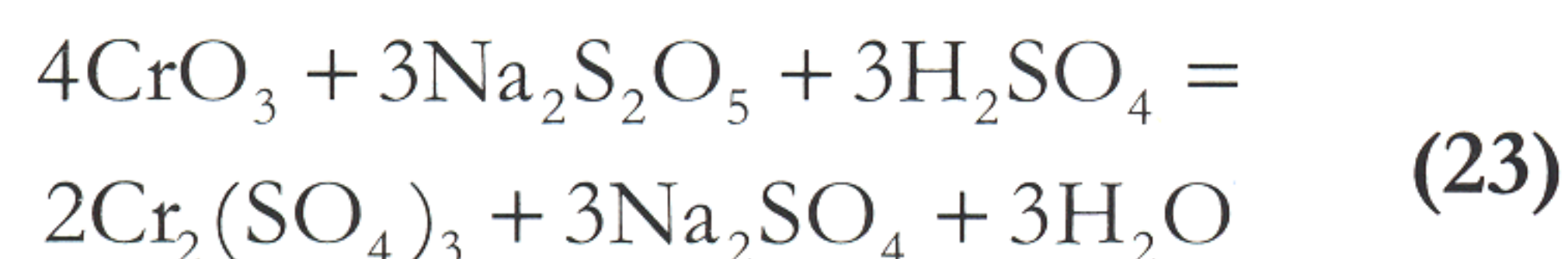
Tratamiento con bisulfito de sodio o metabisulfito de sodio

En este caso, el pH debe tener un valor cercano a 3, por lo cual es necesario agregar ácido sulfúrico o cualquier otro ácido conveniente antes del tratamiento. Cuando se emplea el potencial de oxidación reducción para controlar la adición de bisulfito de sodio, NaHSO_3 , se aconseja trabajar a un pH menor de 2,5. Se hace necesario un control estricto del proceso, ya que se debe evitar un exceso de reactivos.

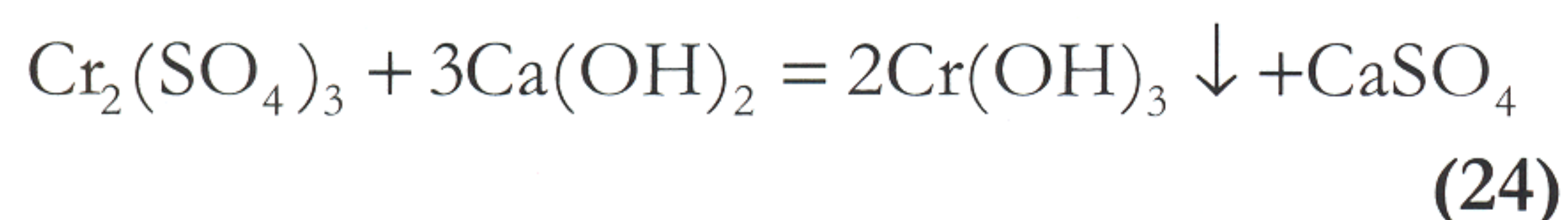
La reacción en la primera etapa con bisulfito de sodio sería:



o, con metabisulfito de sodio:



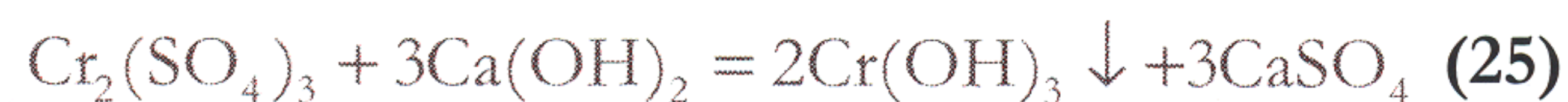
En la segunda etapa:



El uso de sulfito en lugar del sulfato ferroso tiene como ventaja una gran reducción en el volumen de lodos. En la figura 5 se incluye un esquema del proceso de remoción de cromo con bisulfito de sodio.

Precipitación del cromo trivalente

En la segunda etapa del tratamiento de aguas residuales con cromo, el cromo trivalente es precipitado con cal. La cal reacciona con otros metales existentes como hierro, cobre, zinc y con cualquier sulfato de sodio, ácido sulfuroso o bisulfito de sodio residual, como lo indican las reacciones 25 a 29⁽¹⁾.



El hidróxido de cromo o $\text{Cr}(\text{OH})_3$ es un hidróxido anfótero con solubilidad mínima a pH entre 8,0 y 9,9.

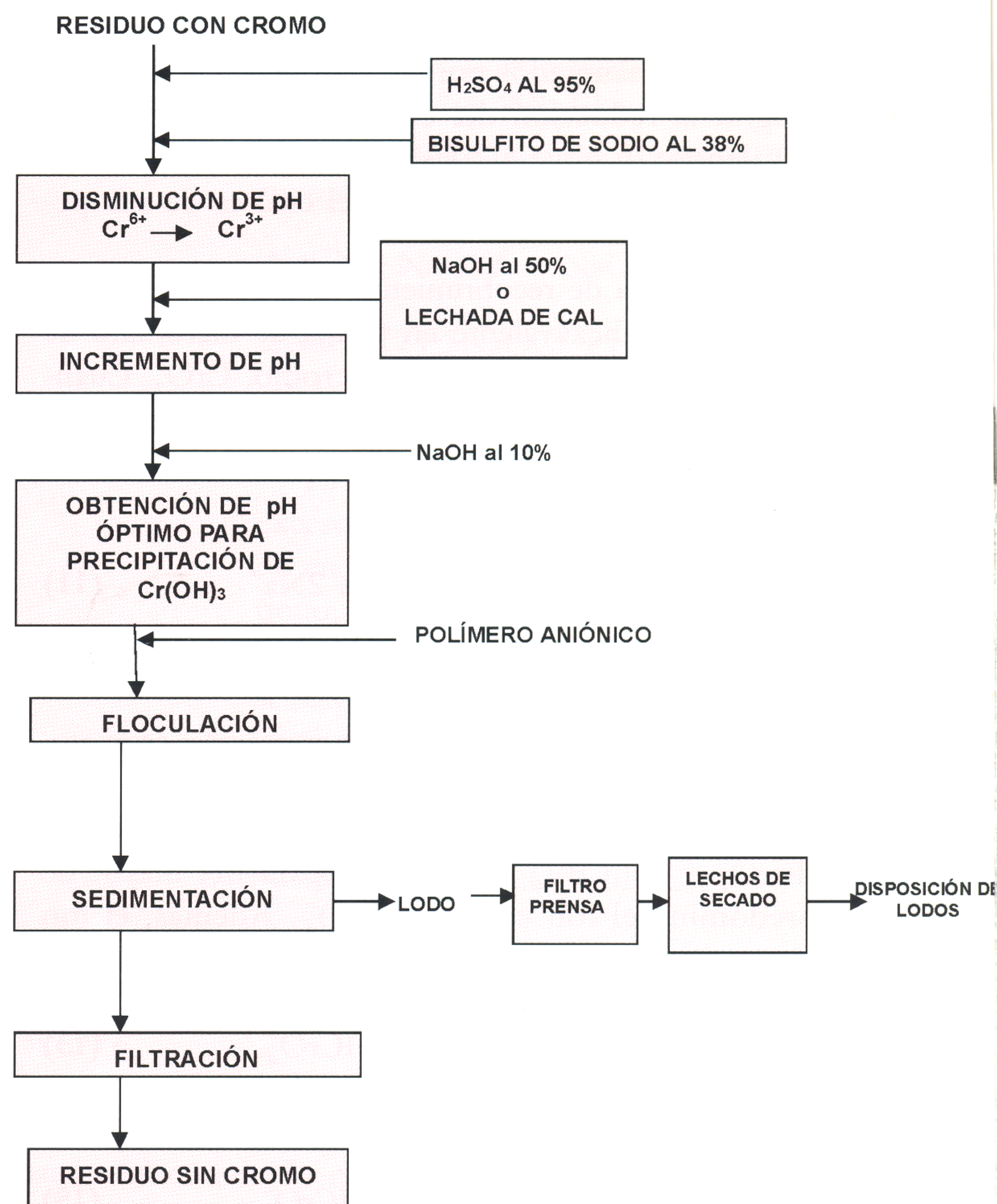


Figura 5. Remoción de cromo.

El lodo producido contiene entre 1 y 2% de sólidos⁽²⁾. Como se observa en la ecuación 25, la dosis de cal requerida por el cromo trivalente es de 2,13 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por miligramo de cromo.

Precipitación de metales como sulfuros

La precipitación de metales como hidróxidos insolubles está limitada por las características anfóteras de dichos hidróxidos. Si la concentración del metal para el punto de solubilidad mínima es mayor que la establecida por la norma de descarga, el método no es el apropiado para el cumplimiento del estándar y es necesario recurrir a métodos de coprecipitación o a precipitación como sulfuros. Los lodos de hidróxidos metálicos son generalmente más difíciles de secar que los lodos de sulfuros metálicos; a la vez, la precipitación como hidróxido es más segura y más económica.

Metales como el níquel, zinc, plomo, cobre, cadmio, mercurio y plata, tienen una solubilidad mucho menor

como sulfuros que como hidróxidos, lo cual permite obtener residuales de concentración mínima en el agua residual. La alta reactividad de los sulfuros, S^{2-} , HS^- , con los metales pesados, y la insolubilidad de los sulfuros metálicos en un intervalo amplio de pH permiten tener una alternativa atractiva de tratamiento para remplazar la técnica de precipitación con hidróxidos.

La precipitación como sulfuro elimina la necesidad de reducir en forma separada el cromo hexavalente, es relativamente insensible a la existencia de agentes quelantes, es eficiente con complejos metálicos y constituye uno de los métodos útiles en el tratamiento de aguas residuales de la industria de galvanoplastia. En la práctica se usan dos procesos de precipitación como sulfuro: el de sulfuro soluble y el de sulfuro insoluble. En el primero se utiliza sulfuro de sodio (Na_2S) o hidrosulfuro de sodio ($NaHS$) en solución; en el segundo se utiliza sulfuro ferroso (FeS) en exceso, para precipitar cualquier metal que tenga solubilidad menor que la del sulfuro

ferroso. El proceso de sulfuro insoluble tiene la ventaja de no producir olores ni toxicidad por H_2S , problema que puede presentarse en el proceso con sulfuros solubles. En el proceso de sulfuro insoluble la baja solubilidad del FeS controla la concentración residual de sulfuro a valores muy bajos, 0,02 ppb en el agua residual y elimina la emisión de H_2S ⁽⁴⁾. En la figura 6 se presenta el esquema típico de tratamiento con sulfuros.

Los sulfuros en solución existen como H_2S a $pH < 7$, como ion bisulfuro HS^- a $pH > 7$, o como ion sulfuro S^{2-} a $pH \approx 14$. La precipitación como sulfuro es necesario operarla con pH alto, $pH > 8$, para asegurar solubilidad mínima e impedir evolución de H_2S gaseoso. La precipitación como sulfuro remueve cromatos y dicromatos (compuestos de Cr^{+6}) sin necesidad de separar la reducción a Cr^{3+} que hay que hacer en la precipitación como hidróxido.

La reacción global de reducción y precipitación del cromo por FeS se representa por medio de la ecuación 30⁽⁴⁾.

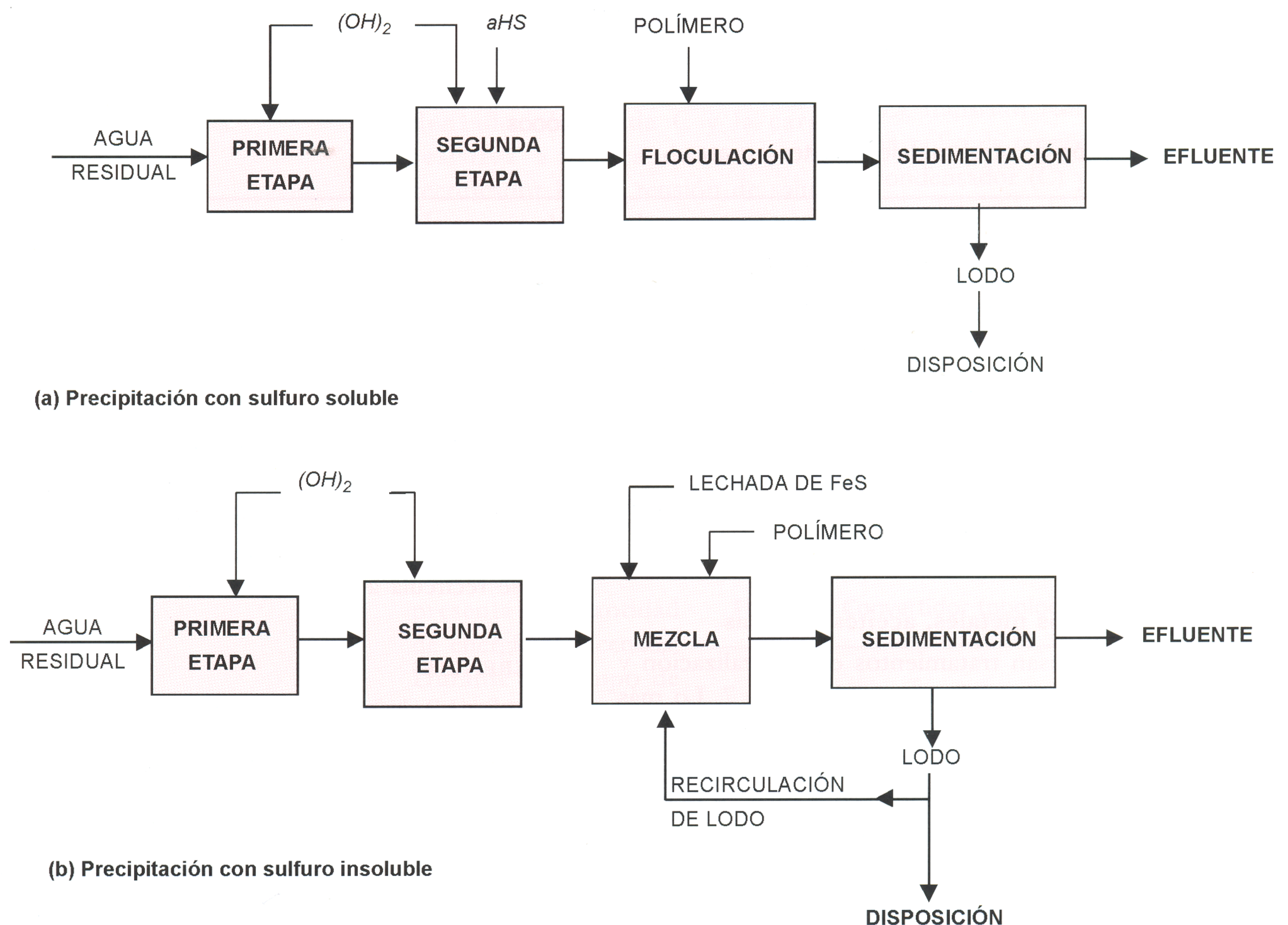
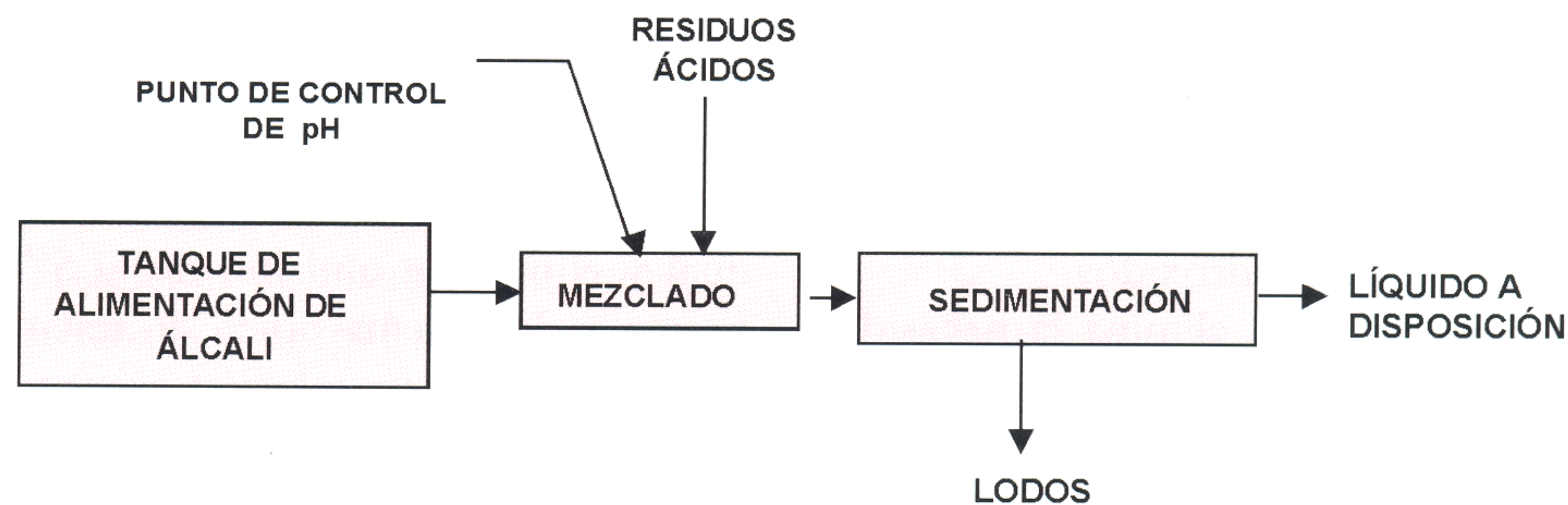


Figura 6. Proceso de remoción de metales pesados con sulfuros.

a) Neutralización continua



b) Neutralización por cochada

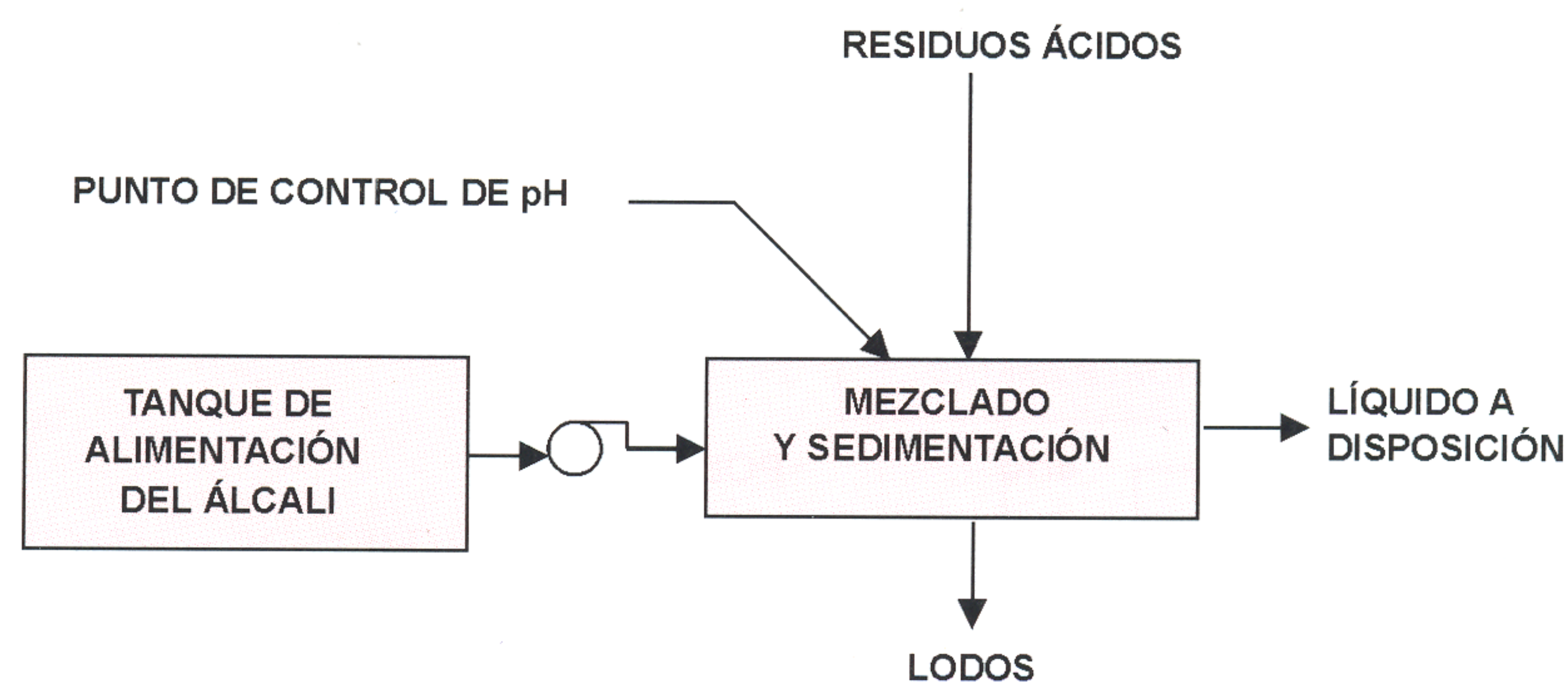
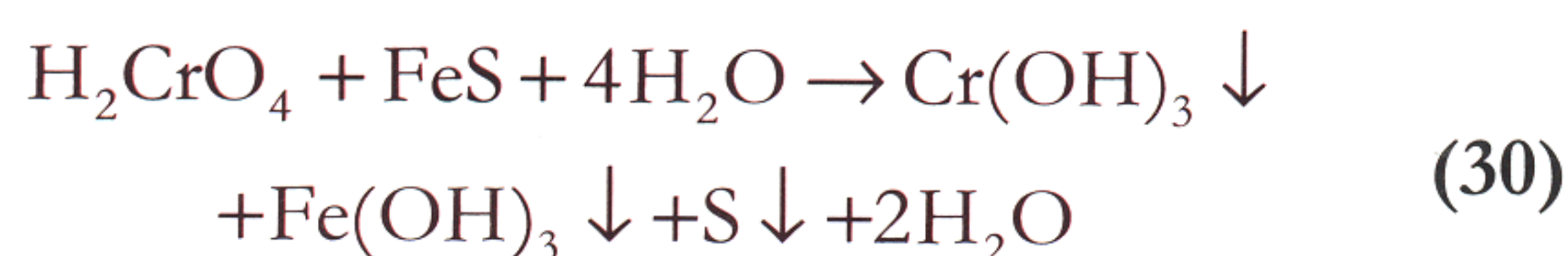
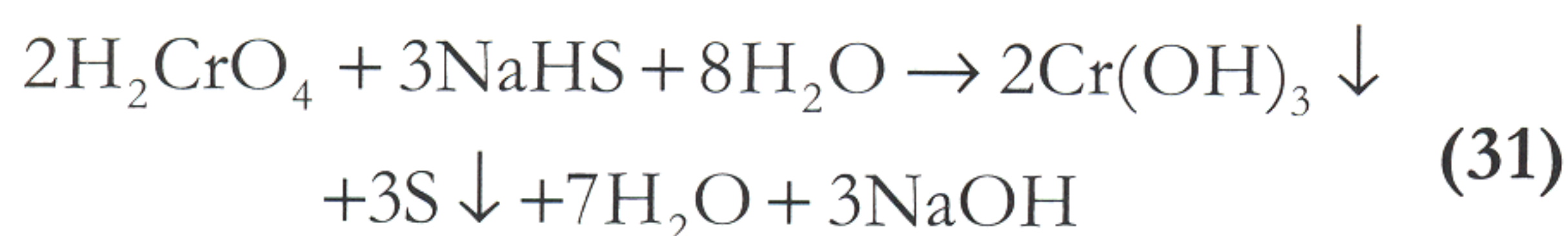


Figura 7. Remoción de otros metales, aceites y grasas.



En el proceso de precipitación con sulfuro soluble la reacción global se representa por la ecuación 31⁽⁴⁾.



Remoción de otros metales, aceites y grasas

Normalmente se usan tratamientos de neutralización y precipitación como los indicados en la figura 7. Lo más adecuado es realizar una mezcla con los residuos ya tratados, en los cuales el cianuro ha sido oxidado y el cromo reducido, para hacer un tratamiento final. Si la mezcla resultante es ácida, se le agrega un álcali (puede ser una lechada de cal al 5% o al 10%) para neutralizarla y precipitar los metales. El floc producido es grande y pesado, por ello la velocidad de flujo se hace menor después de que ocurre el proceso de floculación y el

residuo se deja sedimentar. El lodo se remueve y se dispone generalmente en lagunas, ya que este sistema es económico para realizar el secado lento de residuos que contienen metales.

La recuperación de los metales de los lodos se puede hacer por intercambio iónico o evaporación. Las soluciones de los baños empleados para cromado, niquelado y cobrizado se pueden concentrar por evaporación y recircularlas a los sistemas de deposición (cobas o celdas electrolíticas). El condensado del agua de evaporación se recircula a los tanques de enjuague.

REFERENCIAS

1. Benefield L.D., Judkins J.F. y Weand B.L., *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*, Prentice Hall, 1982.
2. Eckenfelder W.W., *Industrial Water Pollution Control*, McGraw-Hill, 2000.
3. Usepa, *Economics of Wastewater Treatment Alternatives for the Electroplating Industry*, 1979.
4. Usepa, *Control and Treatment Technology for the Metal Finishing Industry, Sulfide Precipitation*, April 1980.
5. Nemerow N.L., *Industrial Water Pollution: Origins, Characteristics, and Treatment*, Addison-Wesley, 1978.