

ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS DE EFLUENTES INDUSTRIALES POR MÉTODO ELECTROQUÍMICO

ROSA LOIÁCONO, OLGA VUANELLO, BASILIO SOLORZA, MARÍA EUGENIA MILLÁN, JUAN TEJADA

UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN JUAN- FACULTAD DE INGENIERÍA-DPTO. DE ING. QUÍMICA

Av. Del Libertador Gral. San Martín – Oeste – 1109. CP 5400. Tel/Fax: 0264-4200289

rloia@unsj.edu.ar

Palabras clave: contaminación – metales pesados - tratamiento electroquímico

Introducción

El papel que han desempeñado los metales en el desarrollo de las civilizaciones ha sido fundamental, sin embargo, el crecimiento demográfico y la rápida industrialización han provocado serios problemas de contaminación, deterioro del ambiente y daños no solo a la salud del hombre sino a todas las formas de vida.

Los metales pesados incluyen una serie de metales, generalmente elementos de la serie de transición de la Tabla Periódica, que presentan la característica común de poseer una densidad superior a 6 g/cm^3 y cuyo peso atómico está comprendido entre 63.55 (Cu) y 200.59 (Hg) Sus propiedades químicas están fuertemente afectadas por su especial configuración electrónica.

Se incorporan al organismo humano en pequeñas concentraciones a través de los alimentos, el agua y el aire. En trazas, algunos metales pesados (e.g. cobre, selenio, cinc) son esenciales para mantener el metabolismo del hombre, pero en concentraciones más altas pueden conducir al envenenamiento porque tienden a bioacumularse, por cuanto la concentración en un organismo biológico en cierto plazo supera a la concentración del elemento químico en el ambiente. **(1) (2)**

Los metales pesados están presentes en la mayoría de los efluentes industriales, a veces en concentraciones no muy elevadas, pero que a la vez exceden los límites permitidos por la ley para ser liberados al medio.

Tabla 1: Concentraciones típicas de algunos metales en efluentes industriales sin tratamiento. **(3)**

Metal	Concentración (mg/l)
Cobre	500-950
Plomo	100-250
Níquel	50-350
Oro	10-50
Plata	20-100

Generalmente el límite superior de estos rangos es ampliamente superado. Datos de la cuenca del río Matanza Riachuelo de la Provincia de Buenos Aires, en la cual vive el 15% de la población argentina, indican que cada día se vuelcan al río más de 88.000 m^3 de residuos industriales y que el Riachuelo tiene concentraciones de Hg, Zn, Pb y Cr cincuenta veces superior a los niveles permitidos **(4)**

Es evidente que estas situaciones son de muy difícil solución y solo se pueden evitar mediante el tratamiento de los efluentes, que permita el cumplimiento de las normas.

Los procesos de tratamiento de superficie, en las etapas de pretratamiento, modificación de superficies, depósito metálico por galvanoplastia y por vía química, desmineralización y mecanizado, constituyen una de las fuentes de mayor incidencia en la contaminación de cuerpos de agua, por vertido de efluentes líquidos sin tratamiento. En ellos, una amplia gama de metales con características tóxicas, entre los que se encuentran Cr^{+++} , Sn, Cd, Cu, Al, Zn, Ni, Fe^{++} , Fe^{+++} , Ag, Au, Pt, Rh, Pd, In, Sb, As, Be, Na y K, forma parte del efluente líquido.

Las principales industrias generadoras de metales pesados, a través de las etapas del tratamiento de superficies son: automotriz, electrodoméstica, aeronáutica, mobiliario metálico, bicicletas, decoración, arquitectura metálica, electricidad y electrónica **(5)**

También la minería aporta gran cantidad de metales que pueden incorporarse a cuerpos de agua en forma de compuestos insolubles o como iones, dependiendo del pH. Otra fuente de metales son los lixiviados de rellenos sanitarios jóvenes, cuyo pH es suficientemente bajo, como para que estén presentes como iones que pasan al suelo en caso de una incorrecta impermeabilización del terreno, agravándose esta situación en el caso de vertederos no controlados. Los barros procedentes del tratamiento de efluentes líquidos de muchas industrias también contienen una gran variedad de metales pesados, con el agravante de que si no se disponen según la normativa vigente, se incorporan a suelos y aguas superficiales y subterráneas. **(6)**

La Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los Estados Unidos, clasifica los metales como peligrosos (pueden ocasionar daños a la salud humana con una leve exposición) y potencialmente peligrosos (deben mantenerse bajo control). Incluye en la lista de principales metales de interés toxicológico los siguientes: aluminio, antimonio, arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo, cobalto, cobre, estaño, hierro, litio, manganeso, mercurio, molibdeno, níquel, plomo, selenio, talio, zinc. **(7)**

Existe un conjunto de equilibrios químicos que controlan las concentraciones de los metales

pesados en la fase de disolución del suelo y regulan su movilidad en este medio. Según las condiciones específicas, pueden incorporarse a diferentes acuíferos. **(1) (8)** Ejemplo de ello en la Provincia de San Juan son el boro (Jáchal), arsénico (Lagunas del sud-oeste de San Juan), y el cobre (Calingasta).

En nuestra provincia las industrias que generan efluentes con metales pesados generalmente no efectúan un tratamiento que permita disminuir su concentración, simplemente ajustan el pH a los límites que indica la normativa vigente, acción que resulta tan insuficiente como insegura dado que si ocurrieran modificaciones de esos valores los metales se solubilizarían con el consiguiente peligro que ello significa.

Diversas tecnologías permiten tratar este tipo de desechos tóxicos por remoción de los iones presentes, entre ellas: precipitación, ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa, electrodiálisis y electrólisis. Algunos de estos métodos pueden remover el 99% de los metales presentes. Los métodos tradicionales como la precipitación, que para algunos metales resulta insuficiente **(9)** acumulan subproductos menos tóxicos o inestables ocasionando problemas para su disposición final, **(10)** requiriendo tratamientos adicionales para ser eliminados, y un rango de pH definido para la deposición de cada metal. El intercambio iónico necesita una continua regeneración de resinas y la ósmosis inversa presenta costos de inversión y funcionamiento elevados. La mayoría de las sustancias contaminantes son electroquímicamente activas, de modo que la electrólisis es una vía atractiva como tratamiento de descontaminación, que permite tanto la eliminación como la regeneración de especies utilizando como "materia prima" del proceso un reactivo limpio: la energía eléctrica.

La aparición de la Ingeniería Electroquímica, y con ella la tendencia a usar Electroodos Porosos Percolados, DSA, y mayores coeficientes de transferencia (promotores de turbulencia), han permitido el diseño de reactores más eficientes y el desarrollo de procesos de recuperación de metales desde soluciones diluidas.

La incorporación de la Ley N° 25.612 de presupuestos mínimos para residuos industriales en la República Argentina, el impulso que se prevé en el desarrollo industrial, la tendencia a recuperar metales de interés económico de efluentes líquidos y la necesidad de controles para el cumplimiento de

las normas, hacen necesario la aplicación de técnicas como la que se presenta, que optimizaría los costos y la precisión de las determinaciones que se realizan en la actualidad para establecer el tenor y la identificación de las especies contaminantes.

En la Provincia de San Juan-Argentina, el vertido de efluentes industriales está reglamentado por la Ley N° 5824/87 Decretos N° 0638/89-OSP, N° 1559/91-OSP; Acta N° 1980/90 (Cons. De Hidráulica) (Ley para la preservación de los recursos de agua, suelo y aire, y control de la contaminación en la Provincia de San Juan). Varios metales incluidos en leyes de otras provincias y países y en la EPA de los Estados Unidos no figuran en nuestra ley provincial.

El presente trabajo tiene como objetivo desarrollar un método y diseño que permita el uso de tecnologías limpias, eficaces y de costo bajo o medio, para la extracción de metales pesados desde soluciones diluidas basado en la utilización de métodos electroquímicos. Si bien la deposición de cada metal está asociada a un potencial característico en la electrólisis, el mecanismo es similar y aunque se comenzó a experimentar con el cobre el método es general y se debe ajustar a los distintos metales.

El tema es de interés para empresas que trabajan en condiciones no controladas y para organismos de contralor privados o estatales, que deben monitorear la presencia y cantidad de contaminantes en los efluentes líquidos.

Metodología

El proceso de electrólisis no es espontáneo y requiere la aplicación de una energía externa, que está directamente relacionada con el rendimiento de corriente y con las polarizaciones que puedan ocurrir ($\epsilon = \Delta V \cdot I \cdot \Delta t$).

En el cátodo de la celda electroítica ocurre la reacción $M^{z+} + ze^- \rightarrow Me$ y en el ánodo $H_2O \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2e^- + 2 H^+$

La reacción global de la celda para el caso de precipitación de cobre, por ejemplo es:



La densidad de corriente límite, i_{Li} , es proporcional a la concentración, es decir que disminuye o aumenta conjuntamente con ésta, por lo que las

soluciones diluidas solo pueden tratarse con densidades de corrientes bajas (11)

$$i_{lim} = I/A_e = n F k_d C_A^\infty$$

C_A^∞ concentración del elemento a separar

k_d coeficiente de transferencia de masa

Esto implica aumentar el coeficiente de transferencia de masa por superficie de electrodo, lo que nos lleva en última instancia a aumentar la superficie específica del electrodo y por ende el volumen del reactor, acarreando mayores costos de inversión.

Los electrodos de lecho empaquetado o fluidizados son particularmente convenientes para proveer una gran área superficial específica de electrodo.

Se los utiliza con la precaución de que la conductividad del electrolito sea elevada y la cinética de la reacción química permita prever una tasa de utilización de electrodo que sea suficientemente buena.

El cálculo de reactores, las celdas electroquímicas con lecho fluidizado o empaquetado, se pueden describir por un modelo modificado de reactor tubular ideal flujo pistón.

En el presente trabajo se diseñó una celda electroquímica de acrílico (57mmx57mmx68mm) con cátodo voluminoso del mismo material. Las dimensiones se ajustaron a los valores de conversión de acuerdo con los equipos disponibles.

Como relleno del cátodo se ensayaron materiales accesibles y de bajo costo tales como coque de petróleo provisto por una empresa local, virutas de hierro, lana de acero y carbón activado de carozo de damasco, hervido con agua acidulada (1% HCl) durante 3 horas a $T = 880^\circ\text{C}$, con un área específica de $968.5 \text{ m}^2/\text{g}$.

A las partículas de coque se determinó la conductividad eléctrica, resistencia mecánica y química, especificaciones generales y granulometría a través de ensayos preliminares.

Especificaciones	Granulometría
Nitrógeno: 364 ppm	+8mm: 0%
Fósforo: 10 ppm	+6.3mm: 0.55%
S: 0.45%	+2 mm: 93.9%
Volátiles: 0.30% (800°C)	-2mm: 3.85%
Cenizas: 0.40%	+0.5%: 1.70%
Carbono fijo: 99.30	

Como material para el ánodo se usó acero AISI 316, NiCrom (aleación de carbono, níquel y cromo) y platino. De ser posible, se ensayará también con titanio.

Se utilizaron los siguientes medios:

- Solución sintética conteniendo 5g de Cu/l, SO_4H_2 0.26M y etanol 1M
- Solución sintética conteniendo 3g de Cu/l, SO_4H_2 0.26M y etanol 1M
- Solución sintética conteniendo 1.5g Cu electrolítico/l con SO_4H_2 0.8M y alcohol etílico 1M
- Solución sintética conteniendo 1.5g Cu electrolítico/l con SO_4H_2 0.28M y alcohol etílico 1M
- Solución sintética conteniendo 1.5g Cu electrolítico/l con SO_4H_2 0.8M y alcohol etílico 1M
- Solución sintética conteniendo 1.25g Cu /l con SO_4H_2 0.58M y alcohol etílico 1M
- Solución sintética conteniendo 1.25g Cu /l con SO_4H_2 0.58M y alcohol etílico 1M
- Efluente de una industria local, conteniendo 1.5gCu/l, al que se agregó SO_4H_2 1.5M y alcohol etílico 1M.

Se utilizaron cátodos de grafito en las primeras experiencias y luego otro cuyo recipiente se construyó en acrílico de 2mm de espesor, con compartimientos que consisten en una caja, tipo cassette, de 18mm de espesor, con dos caras enfrentadas (50x50mm) en las que se practicaron orificios de dos tamaños diferentes. Se utilizó una tela de nylon químicamente resistente, para cubrir los orificios e impedir el derrame del relleno pero con porosidad suficiente como para que pueda fluir el electrolito.

Se trabajó con ánodos de platino, acero AISI 316 y NiCrom .

El trabajo se desarrolló casi en su totalidad en el Laboratorio de Físicoquímica del Departamento de Ingeniería Química. En el taller del Instituto de Ingeniería Química, se construyó la celda electrolítica y los cátodos voluminosos sobre la base del diseño realizado por el grupo de trabajo, como así también la alimentación de electrolito al reactor.

Se realizaron numerosos ensayos preliminares y estáticos, que permitieron determinar en una primera aproximación la bondad de los materiales disponibles para ser utilizados como ánodo y como

relleno del cátodo, realizar ajustes en el circuito eléctrico y diseñar las experiencias posteriores.

Medidas experimentales.

Primero se midieron las tensiones de reposo correspondientes a un sistema de electrodos planos platino-cobre (ánodo y cátodo respectivamente) y otro formado por un ánodo de platino y un cátodo que consistió en una bolsita de tela de nylon rellena con coque.

Tabla 2: Tensiones de reposo

N°	Electrodos	Electrolito	Tensión
1	Cobre-Platino	Sol 1.5g Cu elect./l con ác. sulf. 0.8M y etanol 1M	0.502
2	Pt-Bolsita con coque	Sol 1.5g Cu elect./l con ác. sulf. 0.8M y etanol 1M	0.40
3	Cobre-Platino	Efluente 1.5gCu/l con ác. sulf. 0.8M y etanol 1M	3.76
	Pt-Bolsita con coque	Efluente 1.5gCu/l con ác. sulf. 0.8M y etanol 1M	0.241

Las experiencias siguientes se realizaron en dos tipos de sistemas: estático y dinámico

Sistema estático (sin circulación de electrolito)

En la primera experiencia se utilizó como cátodo una barra de grafito y en la segunda una bolsita rellena con carbón activado de carozo de damasco, sumergidos en solución sintética preparada con 5gCu/l + SO₄H₂ 0.26M + Etanol 1M y 3gCu/l + SO₄H₂ 0.26M + Etanol 1M, de pH 1.1 y 1.4 respectivamente.

Tabla 3: Condiciones de trabajo en sistema estático

Ánodo	Cátodo	A	t
Pt	Barra	10,41 cm ²	120
Pt	Bolsa con/carbón	968,5 m ² /g	450

κ	I	i	V
7,3.10 ⁻¹	0.15	1,44.10 ⁻²	0.55
2,09.10 ⁻²	0.02	1.85.10 ⁻¹⁰	2,49

Referencias:

A = área del cátodo; κ = conductividad eléctrica inicial de la solución (S/cm²); I = intensidad de

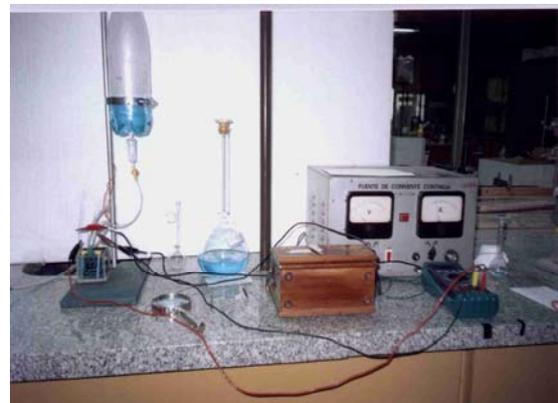
corriente (A); i = densidad de corriente (A/cm²); t = tiempo total de la experiencia; V = voltaje (V)

Con lupa electrónica se advirtió en la cara enfrentada al ánodo un depósito grueso y muy granuloso, algo polvoriento, más o menos fácil de desprender. En la segunda experiencia se pudo apreciar un depósito de Cu muy brillante en la franja próxima al alambre.

Sistema dinámico (con circulación del electrolito)

Se llevaron a cabo siete experiencias utilizando diferentes ánodos, rellenos del cátodo y electrolitos. El NiCrom se desechó como material del ánodo porque no resistió el bajo pH de las soluciones. El reactor consistió en un recipiente de acrílico (paralelepípedo), dentro del cual se dispusieron los electrodos (ánodo y cátodo), sumergidos en el electrolito. Contra la cara del cátodo mas alejada del ánodo se colocó una rejilla de cobre para conectar el electrodo a la fuente y a la vez distribuir la corriente por el lecho.

Reactor electroquímico



Las condiciones de trabajo se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4 - Experiencias en sistema dinámico

Exp.	Ánodo	Relleno cát.	Electrolito	pH	t	K (S/cm)	I (A)	V (V)	Qv
1	AISI 316	Coque	Efluente 1.5gCu/l + Ác. Sulf. 1,5M + Etanol 1 M	1,80	167	1,54E-3 $t=0$	0,04	2,9-3,57	0,93
						1,32E-3 $t=30\text{min}$			
						6,17E-5 $t=167\text{min}$			
2	AISI 316	Carbón	Efluente 1.5gCu/l + SO ₄ H ₂ 1,5M + Etanol 1 M	1,80	271	1,54E-3 $t=0$	0,08	1,2-1,28	1,7
3	AISI 316	Coque	Sol 1,5gCu/l + Ac. sulf.0,8M + Etanol 1M	1,87	210	3,3E-2 $t=0$	0,04	1,14	1,57
4	AISI 316	Coque	Sol 1,5gCu/l + Ac. sulf.0,28M + Etanol 1M	1,99	210	4,5E-2 $t=0$	0,04	1,12	1,57
						5,6E-4 $t=210\text{min}$			
5	AISI 316	Lana acero	Sol 1,5gCu/l + Ac. sulf.0,28M + Etanol 1M	1,99	210	4,5E-2 $t=0$	0,04	1,77-2,41	2,46
						5,7e-4 $t=210\text{min}$			
6	Platino	Coque	Sol 1,25gCu/l + Ac. sulf.0,58M + Etanol 1M	1,90	210	-	0,04	1,79	2,17
7	Platino	Viruta de acero 304	Sol 1,25gCu/l + Ac. sulf.0,58M + Etanol 1M	1,90	216	8,8e-2 $t=0$	0,04	2,33	0,77
						8,2e-4 $t=216\text{min}$			

Referencias:

K = conductividad eléctrica

I = intensidad de corriente

V = voltaje

Qv = caudal volumétrico (cm³/min)

t = tiempo de la experiencia (min)

Resultados y discusión

Para los sistemas referidos anteriormente se obtuvieron los resultados que figuran en la Tabla 5

Los mismos indican que los tiempos de electrólisis deberían aumentarse a fin de observar la estabilidad del sistema, en cuanto a la

Los resultados son en general alentadores, excepto los de la experiencia 3, que si bien son bastante concordantes entre sí, presentan mayor concentración de cobre al final del proceso. (Sistema Pt-coque-Solución sintética). Esta experiencia debería repetirse bajo las mismas condiciones de trabajo.

En las dos últimas experiencias, donde se usó como relleno del electrodo coque y carbón activado respectivamente y un efluente real como electrolito, se obtuvieron muy buenos resultados, teniendo en cuenta que la concentración inicial en el efluente era de 1.5gCu/l

Tabla 5: Concentraciones de Cu luego del tratamiento

Exp	Muestra N°	t (min)	Conc de Cu (ppm)
1	1	40	12,23
	2	102	11,49
	3	152	11,06
	4	195	10,62
	5	210	0,98
2	1	32	4,74
	2	95	0,35
	3	150	0,75
	4	210	0,36
3	1	30	782,55
	2	60	692,87
	3	90	642,87
	4	120	657,26
	5	150	644,18
5	1	32	8,35
	2	60	1,28
	3	95	1,31
	4	120	1,05
	5	216	1,00
6	1	30	10
	2	60	0,26
	3	90	10
	4	120	6,7
	5	167	23,31
	6	200	< 0,05
7	1	35	0,09
	2	59	30
	3	102	31
	4	203	4,3
	5	271	2,29

Conclusiones

Es importante usar en las próximas experiencias algún promotor de turbulencia, y recirculación del electrolito, especialmente los primeros 30-40 minutos, evaluando además la conveniencia de utilizar una celda con varios pares de electrodos (ánodo-cátodo).

El coque de petróleo y carbón activado de carozo de damasco, parecen ser materiales aptos para lograr el objetivo, además de tener bajo costo y

poder recuperarse para usarlos durante mas de un ciclo.

La lana y virutas de acero 304, dan muy buen resultado como relleno del cátodo, no obstante, tienen el inconveniente de no poder recuperarse por redisolución del metal y requerir condiciones específicas iniciales en cuanto a la conexión debido a los potenciales anódicos que poseen.

Parece prometedor el uso de ánodos de grafito, ya que es un material de bajo costo que no incorpora contaminantes al electrolito.

Referencias bibliográficas

1. Lopez S., Ayala L. F. 1995 *Contaminación y Depuración de Suelos. Instituto Tecnológico GeoMinero de España. Madrid.*
2. Manahan S. *Environmental chemistry.* 1991. Fifth Edition. EE UU. 565 Pág.
3. Farkas J., Mitchell G.D.. 1994. *An Electrochemical Treatment Process for Heavy Metal Recovery From Wastewaters.* Metal Removal Systems PCK Technology Division 70 A Carolyn Boulevard, Farmingdale, NY 11735. Diez pág.
4. Especiales de Clarin.com. *El Riachuelo mata en silencio.* 17/14/04 - 11.30 a.m.
5. Manual del agua. Manual técnico del agua. 1979. IV Edición. Degremont. Madrid. 1216 pág.
6. Matrone C.B. (Autor personal), Secretaría de Desarrollo Sustentable y Política Ambiental-Programa de desarrollo institucional Ambiental-Subprograma control de la contaminación industrial (Autor institucional). 1999. *Manual para inspectores. Control de efluentes industriales.* Buenos Aires. Argentina. 220 pág.
7. AIDIS. *Estándares del Reglamento Nacional Primario de agua potable. EE UU, 2ª. Parte.* 2002: Volume 2, Number 1.2002.
8. Helmut A. *Documento de Cátedra. Asignatura: Procesos y obras para descontaminación de suelos.* Maestría en Ing. Ambiental. Universidad Nacional de Cuyo. Mendoza. Argentina. 1999. Diez pág.
9. Cœuret F., Costa Lopez J. *Introducción a la ingeniería electroquímica.* 1992. Ed. Reverté, S.A. España. 313 pág.
10. Hine F. *Electrode processes and electrochemical engineering.* 1985. New York . EE UU. Ed Plenum press.
11. Heitz E., Kreysa G. *Principies of electrochemical engineering.* 1986 V.C.H. Federal Republic of Germany. 287 pág.