

CUADERNOS DE INVESTIGACION

NUMERO

3

MARZO, 1994

PROCESOS FISICOQUIMICOS PARA ESTABILIZACION DE RESIDUOS PELIGROSOS

Margarita Yolanda Espíndola Zepeda
Georgina Fernández Villagómez

RED

3)
8

CENTRO NACIONAL DE PREVENCIÓN DE DESASTRES

MEXICO

1a. edición, 1994

3a. reimpresión de la primera edición, 1995.

© SECRETARIA DE GOBERNACION

© CENTRO NACIONAL DE PREVENCIÓN DE DESASTRES
AV. DELFIN MADRIGAL No. 665, COL. PEDREGAL SANTO
DOMINGO, DELEGACION COYOACAN, C.P. 04360, MEXICO, D.F.
TELEFONOS: 606 98 37, 606 97 39, 606 99 82,
FAX: 606 16 08

Autores: María Esther Arcos Serrano, Josefina Becerril
Albarrán, Margarita Espíndola Zepeda, Georgina Fernández
Villagómez y María Eugenia Navarrete Rodríguez.

Impresión a cargo de: Lic. Ricardo Cícero Betancourt y Violeta
Ramos Radilla

Derechos reservados conforme a la ley

IMPRESO EN MEXICO. *PRINTED IN MEXICO*

Distribución Nacional e Internacional: Centro Nacional de
Prevención de Desastres

EL CONTENIDO DE ESTE DOCUMENTO ES
EXCLUSIVA RESPONSABILIDAD DE LOS AUTORES

SECRETARIA DE GOBERNACION

Lic. Emilio Chuayffet Chemor

Secretario de Gobernación

Lic. Juan Ramiro Robledo Ruiz

Subsecretario de Protección Civil y de Prevención
y Readaptación Social

CENTRO NACIONAL DE PREVENCIÓN DE DESASTRES

Dr. Roberto Meli

Director General

Dr. Tatsuo Murota

Jefe de Expertos de la Agencia Internacional de Cooperación del
Japón

Dr. Mario Ordaz

Coordinador de Investigación

M. en I. Roberto Quaas

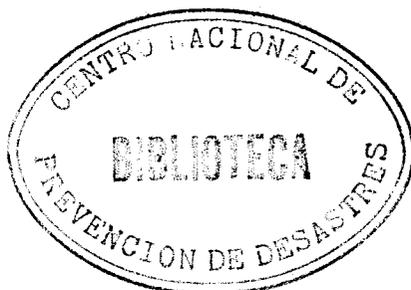
Coordinador de Instrumentación

Lic. Ricardo Cícero Betancourt

Coordinador de Difusión

SISTEMA NACIONAL DE PROTECCION CIVIL

SISTEMA NACIONAL DE PROTECCION CIVIL
CENTRO NACIONAL DE PREVENCION DE DESASTRES



PROCESOS FISICOQUIMICOS
PARA ESTABILIZACION DE
RESIDUOS PELIGROSOS

Margarita Yolanda Espíndola Zepeda
Georgina Fernández Villagómez

COORDINACION DE INVESTIGACION
AREA DE RIESGOS QUIMICOS

CLASIF.: CENAPRED/IDB11.5/E76 ej 2
ADQUIS.: 000763
FECHA: 17-07-2003
PROCED.: Donación

CUADERNOS DE INVESTIGACION

P R E S E N T A C I O N

La Coordinación de Investigación del Centro Nacional de Prevención de Desastres realiza estudios sobre las características de los fenómenos naturales y de las actividades humanas que son fuentes potenciales de desastres, así como sobre las técnicas y medidas que conducen a la reducción de las consecuencias de dichos fenómenos.

Las actividades enfocan la problemática de los Riesgos Geológicos (Sismos y Volcanes), de los Riesgos Hidrometeorológicos (Inundaciones, Huracanes, Sequías, Erosión) y de los Riesgos Químicos (Incendios, Explosiones, Contaminación por Desechos Industriales).

Los resultados de los estudios se publican en Informes Técnicos que se distribuyen a las instituciones y los especialistas relacionados con cada tema específico.

En adición a dichos informes técnicos de carácter muy especializado, el CENAPRED ha emprendido la publicación de esta serie, llamada CUADERNOS DE INVESTIGACION, con el fin de dar a conocer a un público más amplio aquellos estudios que se consideran de interés más general o que contienen información que conviene quede publicada en una edición más formal que la de los Informes Técnicos.

Los Catálogos de Informes Técnicos y de Cuadernos de Investigación, así como las publicaciones específicas pueden obtenerse solicitándolos por escrito a la Coordinación de Investigación del CENAPRED, o pueden consultarse directamente en su Unidad de Información.

CONTENIDO

RESUMEN	iv
ABSTRACT	v
INTRODUCCION	1
CAPITULO I-GENERALIDADES SOBRE RESIDUOS PELIGROSOS	2
1.1 DEFINICION	2
1.1.1 Inflamabilidad	2
1.1.2 Corrosividad	3
1.1.3 Reactividad	3
1.1.4 Explosividad	4
1.1.5 Toxicidad	4
1.2 CLASIFICACION DE RESIDUOS PELIGROSOS	4
CAPITULO II-PROCESOS FISICOQUIMICOS QUE SE UTILIZAN PARA EL TRATAMIENTO DE RESIDUOS PELIGROSOS	10
2.1 PRECIPITACION QUIMICA.	10
2.1.1 Aplicación a los residuos peligrosos	10
2.1.2 Descripción del proceso	11
2.1.2.1 Precipitación de hidróxidos.	12
2.1.2.2 Precipitación de sulfuros.	13
2.1.2.3 Precipitación de carbonatos.	14
2.1.2.4 Precipitación por borohidruro de sodio.	14
2.1.2.5 Cementación.	15
2.1.2.6 Otros procesos de precipitación.	15
2.1.3 Consideraciones de diseño	15
2.1.3.1 Segregación del residuo y pretratamiento.	16
2.1.3.2 Pruebas de jarras.	16
2.1.3.3 Cal vs. Sosa cáustica.	16
2.1.3.4 Calor de reacción.	17
2.1.3.5 Precipitación de complejos metálicos.	18
2.1.4 Coagulación y Floculación (Wentz, 1989).	18
2.2 NEUTRALIZACION	20
2.2.1 Principios de operación	21
2.2.2 Equipo	22
2.2.3 Aplicaciones	23
2.3 HIDROLISIS	25
2.3.1 Principios de hidrólisis.	25
2.3.2 Aplicación para el tratamiento de residuos.	26
2.4 FOTOLISIS	27
2.4.1 Principios fotoquímicos	27
2.4.2 Definiciones y reglas	27
2.4.3 Fotólisis combinada con otros procesos de disposición	29
2.4.4 Economía	29
2.5 OXIDACION Y REDUCCION QUIMICA	29
2.5.1 Principios de la oxidación-reducción	30

2.5.2 Oxidación	30
2.5.3 Reducción	31
2.5.4 Procesos de oxidación-reducción	31
2.5.5 Reactivos oxidantes	31
2.5.5.1 Hipoclorito de sodio	31
2.5.5.2 Peróxido de hidrógeno	32
2.5.5.3 Hipoclorito de calcio.	32
2.5.5.4 Permanganato de potasio	33
2.5.5.5 Ozono	33
2.5.6 Reactivos de reducción	34
2.5.6.1 Dióxido de azufre	34
2.5.6.2 Borohidruro de sodio	35
2.5.7 Potencial para el tratamiento de residuos	35
2.6 DESHALOGENACION	35
2.6.1 Aplicaciones generales de la tecnología	36
2.6.2 Deshalogenación comercial de los compuestos halo-aromáticos	36
2.6.3 Técnicas experimentales de deshalogenación para compuestos halo-aromáticos	37
2.6.4 Compuestos APEG	37
2.6.5 Técnicas innovativas de deshalogenación	38
2.6.6 Deshalogenación de los compuestos halo-alifáticos	39
2.6.7 Conclusiones	39
2.7 OZONACION	40
2.7.1 Generalidades	40
2.7.2 Aplicaciones del ozono al agua residual y aire	40
2.7.3 Aplicaciones industriales y a residuos peligrosos	41
2.7.4 Reacciones orgánicas e inorgánicas	41
2.7.5 Equipo	42
2.7.6 Requerimientos de energía para la producción y concentración de ozono	42
2.7.7 Inyección de ozono y sistemas mezcladores	42
2.7.8 Consideraciones de seguridad	43
2.7.9 Ventajas y desventajas	43
2.7.10 Consideraciones de diseño	44
2.7.11 Monitoreo y control	44
2.7.12 Efectos ambientales	44
2.7.13 Evaluación económica	45
2.8 ESTABILIZACION / SOLIDIFICACION	45
2.8.1 Clasificación de los procesos estabilización/solidificación	46
2.8.1.1 Procesos basados en cementación	47
2.8.1.2 Procesos basados en cal	48
2.8.2 Caracterización de las tecnologías S/E	48
2.8.2.1 Aglutinantes	48
2.8.2.2 Mecanismos de aglutinamiento de los contaminantes.	48
2.8.3 Ventajas y desventajas	52
2.8.4 Aplicaciones del proceso	53
2.8.5 Tipos de proceso.	53

2.8.6 Evaluación del funcionamiento de la tecnología estabilización/ solidificación	53
2.8.7 Factores que afectan la selección y el funcionamiento de las tecnologías de estabilización/solidificación	54
2.8.7.1 Objetivos del tratamiento.	54
2.8.7.2 Características del residuo	54
2.8.7.3 Tipos y requerimientos del proceso	56
2.8.8 Economía	56
2.8.9 Conclusiones	57
2.9 INTERCAMBIO IONICO	57
2.9.1 Generalidades	57
2.9.2 Tipos de intercambiadores	59
2.9.3 Aplicaciones	61
2.9.4 Equipo	61
2.9.5 Economía	61
 CAPITULO III EVALUACION DE LAS TECNOLOGIAS QUE EMPLEAN PROCESOS FISICOQUIMICOS PARA EL TRATAMIENTO DE RESIDUOS PELIGROSOS	 62
 GLOSARIO	 66
BIBLIOGRAFIA Y REFERENCIAS	68

PROCESOS FISICOQUIMICOS PARA ESTABILIZACION DE RESIDUOS PELIGROSOS

RESUMEN

Un residuo industrial se define como un efluente que no tiene una utilización directa y está descartado permanentemente.

Se deben de utilizar varias tecnologías para el tratamiento de los residuos antes de su disposición final. Los propósitos de estas tecnologías son la modificación de sus propiedades físicas, químicas o biológicas, reducir el volumen e inmovilizar a los componentes tóxicos. La selección de la tecnología de tratamiento más apropiada para un residuo dado, depende de muchos factores, incluyendo las normas de seguridad y costos. Ninguna ruta de disposición ofrece una seguridad absoluta.

Los tratamientos que utilizan procesos fisicoquímicos involucran el uso de reacciones químicas para transformar las corrientes residuales peligrosas en sustancias menos peligrosas, así como tratamientos físicos para facilitar su separación. Este tipo de procesos fomentan la recuperación y el reuso de sustancias químicas, obteniéndose así subproductos útiles y efluentes residuales ambientalmente aceptables. Se consideran como procesos fisicoquímicos los siguientes:

- Precipitación química
- Neutralización
- Hidrólisis
- Fotólisis
- Oxidación y reducción química
- Deshalogenación
- Ozonación
- Estabilización/Solidificación
- Intercambio iónico

Los cuales se explican y evalúan detalladamente en este documento.

La intención de este trabajo es proporcionar a los grupos interesados la información de tecnologías de tratamiento fisicoquímico existente, más reciente.

ABSTRACT

An industrial waste is defined as an no-useful effluent besides it's discarded forever.

A lot of technologies are available for the treatment of hazardous wastes before their final disposal.

To change the physical, chemical and biological properties to a less hazardous form and to immobilize the toxic compounds are the most important goals of these technologies. The choise of the best treatment technology for a certain waste is depending of some factors including the safe standards and costs. No way offer an absolutely safe.

The physicochemical treatment involve the use of chemical reactions to become the hazardous waste flows in a less hazardous substances; in the same way, the physical treatments can be used to make easier the removal of the contaminant. These kind of processes improve the recovery and subsequent reuse of chemical substances achieving useful by-products and waste effluents adequated for the environment.

Physicochemical processes considered are:

- Chemical precipitation
- Neutralization
- Hydrolysis
- Photolysis
- Chemical Oxidation and Reduction
- Deshalogenation
- Ozonation
- Stabilization/Solidification
- Ionic Exchange

They're explained and evaluated very carefully in the contents of this document.

The principal objective of this study is to give to interest groups the most important and innovative information of physicochemical treatment technologies for hazardous wastes.

INTRODUCCION

El área de Riesgos Químicos perteneciente a la Coordinación de Investigación se crea como una parte integral para el logro de los principales objetivos del Centro Nacional de Prevención de Desastres (CENAPRED), que abarcan la investigación, adaptación y aplicación de tecnologías para la prevención y mitigación de desastres.

Debido a que en México se generan diariamente 13 000 toneladas de residuos que presentan características de peligrosidad y de las cuales solo el 10% se canalizan a depósitos adecuados, mientras que el 90% restante se desvía clandestinamente a ríos, arroyos, basureros irregulares o simplemente al drenaje local, provocando un riesgo sobre la salud y el ambiente; las investigaciones que se han desarrollado están enfocadas al manejo, tratamiento y disposición de residuos peligrosos.

Las tecnologías que se encuentran disponibles para tratar residuos peligrosos están basadas en procesos de tipo fisicoquímico, biológico y térmico. Las metodologías que emplean tratamientos fisicoquímicos se presentan en este folleto, el cual es parte de una serie de documentos en los que se darán a conocer los diversos procesos de estabilización que para ello existen.

El primer capítulo contiene la definición y clasificación de residuos peligrosos con la finalidad de identificar a los materiales que constituyen un riesgo de tipo químico.

En el segundo capítulo se describen las metodologías que emplean procesos fisicoquímicos para el tratamiento de subproductos industriales considerados como peligrosos.

Las metodologías basadas en los procesos fisicoquímicos, se evalúan en el tercer capítulo, para que sirvan como base en la elección de una serie de tratamientos para la estabilización del residuo.

La bibliografía que se anexa básicamente es muy reciente, ya que los organismos internacionales han generado una gran cantidad de información sobre el tema en los últimos 5 años.

Se espera que la información que contiene este documento ayude a la mitigación de los riesgos provocados por el manejo de sustancias químicas considerando los procesos fisicoquímicos.

CAPITULO I

GENERALIDADES SOBRE RESIDUOS PELIGROSOS

1.1 DEFINICION

Un residuo peligroso se define como "Un residuo sólido o una combinación de residuos, los cuales debido a su cantidad, concentración, sus características físicas, químicas o infecciosas pueden:

- (1) Causar o contribuir significativamente a incrementar la mortalidad o las enfermedades serias, irreversibles o que produzcan incapacitación.
- (2) Poseer un peligro substancial o potencial para la salud humana o el ambiente cuando son tratados, almacenados, transportados o dispuestos inadecuadamente.

Aún cuando la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos de América (USEPA), menciona el término "residuo sólido", ésta definición también incluye residuos semisólidos, líquidos y gaseosos (USEPA, 1990).

Se identifican como residuos peligrosos, cualquier residuo sólido que presente una o más de las siguientes características: (Norma Técnica Ecológica 001/88).

Inflamabilidad
Corrosividad
Reactividad
Explosividad
Toxicidad

1.1.1 Inflamabilidad

La inflamabilidad es la característica utilizada para definir como peligroso, aquellos residuos que pudieran causar un incendio, durante el transporte, almacenamiento o disposición. Ejemplos de residuos inflamables incluyen residuos de aceites y solventes gastados.

Un residuo presenta la característica de inflamabilidad si una muestra representativa del mismo tiene alguna de las siguientes propiedades:

1. Es un líquido que en solución acuosa contiene más del 24% en volumen de alcohol y tiene una temperatura de inflamación inferior a 60 grados Centígrados (140 grados Fahrenheit).
2. No es un líquido, pero es capaz de causar fuego por fricción, absorción de humedad o cambios químicos espontáneos (bajo presiones y temperaturas normales).
3. Se trata de gases comprimidos inflamables o agentes oxidantes (USEPA, 1990).

1.1.2 Corrosividad

La corrosividad indicada por el pH, se escogió como característica de identificación de un residuo peligroso debido a que los residuos con alto o bajo pH pueden reaccionar peligrosamente con otros residuos o causar contaminantes tóxicos que migren de ciertos residuos. Ejemplos de residuos corrosivos incluyen residuos ácidos y salmuera usada en la manufactura del acero. La corrosión del acero es un primer indicador de un residuo peligroso ya que un residuo capaz de corroer el acero puede escapar de los tambores y liberar otros residuos.

Un residuo presenta la característica de corrosividad si una muestra representativa del mismo tiene cualquiera de las siguientes propiedades:

1. Es acuoso y tiene un pH menor o igual a 2 o mayor o igual a 12.5.
2. Es un líquido y corroe el acero (SAE 1020) a velocidades mayores de 6.35 mm (0.250 pulg) por año a una temperatura de prueba de 55 grados Centígrados (130 grados Fahrenheit) (USEPA, 1990).

1.1.3 Reactividad

La reactividad es una característica de residuo peligroso, ya que los residuos inestables pueden poseer un problema explosivo en cualquier estado del ciclo del manejo del residuo. Ejemplos de residuos reactivos incluyen el agua proveniente de las operaciones de trinitrotolueno y los solventes gastados de cianuro.

Un residuo presenta la característica de reactividad si una muestra representativa del mismo tiene cualquiera de las siguientes propiedades:

1. Es normalmente inestable y presenta fácilmente cambios violentos sin detonación.
2. Reacciona violentamente con agua y cuando se combina con ella forma mezclas potencialmente explosivas, genera vapores, gases o humos tóxicos en cantidades suficientes para provocar desequilibrio ecológico y daños al ambiente.
3. Es un residuo que contiene cianuros o sulfuros, el cual cuando es expuesto a condiciones de pH entre 2 y 12.5 puede generar gases, vapores o humos tóxicos en cantidades suficientes para presentar un daño a la salud humana o al ambiente.
4. Es capaz de descomponerse fácilmente por detonación o reaccionar a presión y temperatura normales.
5. Es capaz de presentar reacciones de detonación si se somete a una fuente poderosa de iniciación o si se calienta bajo confinamiento (USEPA, 1990).

1.1.4 Explosividad

Un residuo presenta la característica de explosividad si una muestra representativa del mismo tiene cualquiera de las siguientes propiedades:

1. Es más sensible a golpes o fricción que el dinitrobenzeno.
2. Es capaz de producir una reacción o descomposición detonante o explosiva a 25 grados Centígrados y una atmósfera de presión (Norma técnica ecológica 001/88).

1.1.5 Toxicidad

Un residuo tóxico en contacto con un organismo viviente es capaz de producir la muerte, herir o en alguna forma dañar al organismo. Estas sustancias tóxicas son peligrosas dependiendo de la exposición al riesgo y la manera en la cual tal desecho se maneje (USEPA, 1990).

Efectos adversos tales como carcinogenicidad, mutagenicidad y teratogenicidad son generalmente contraídos por el contacto con sustancias tóxicas. Estas propiedades intrínsecas definen los materiales tóxicos. Sin embargo, los términos "tóxico" y "peligroso" no son intercambiables. Las sustancias peligrosas pueden tener propiedades intrínsecas y extrínsecas. Por ejemplo, las propiedades extrínsecas de explosividad, inflamabilidad y reactividad no están referidas a la toxicidad química. En suma, la "toxicidad" denota la capacidad de una sustancia para producir daño, mientras "peligroso" denota la probabilidad de que el daño resultará del uso o contacto con una sustancia (USEPA, 1990).

Se puede causar un daño agudo a los humanos o a los animales cuando los residuos tóxicos son inhalados, ingeridos o por el contacto por la piel. La toxicidad aguda es generalmente medida en términos de concentración de dosis letal (LD50) en el cual el 50% de la población de prueba morirá debido a la exposición de una sustancia en particular bajo la condición preescrita (USEPA, 1990).

1.2 CLASIFICACION DE RESIDUOS PELIGROSOS

La clasificación de residuos peligrosos presentada en la tabla 1.1, es un diagrama propuesto en un estudio realizado por Banco Mundial, Organización Mundial de la Salud y el Programa de Naciones Unidas para el mejoramiento del ambiente (1989) y une los tipos de residuos con las diferentes categorías industriales.

Los grupos industriales que se incluyeron en el presente diagrama de clasificación se encuentran listados en la tabla 1.2.

Con el propósito de tener una clara comprensión de la tabla 1.1, se dará una breve descripción de cada tipo de residuos abarcando las principales subcategorías y fuentes de generación:

(I) RESIDUOS INORGANICOS

Acidos y álcalis. Se encuentran entre los componentes principales de la cantidad total de los residuos peligrosos generados por diversos sectores de la industria, aunque en términos de cantidad, los residuos ácidos provienen principalmente de la preparación de superficies y acabado de metales.

El principal peligro de los ácidos y álcalis está en su acción corrosiva, complicada, en algunos casos, por la presencia de constituyentes tóxicos.

Residuos de cianuro. Se generan principalmente en la industria del acabado de metales y en el tratamiento a altas temperaturas de ciertos aceros. El peligro asociado con los residuos del cianuro es su toxicidad aguda.

Lodos y soluciones que contienen metales pesados. Los de mayor importancia son aquéllos que contienen los metales tóxicos: arsénico, cadmio, cromo hexavalente, plomo, mercurio, níquel, zinc y cobre. Estos residuos se generan de una amplia gama de procesos de manufactura comprendiendo la producción del cloro, de pigmentos, la preservación de la madera, producción de baterías, textiles, galvanizado de metales y curtiduría.

Residuos de Asbestos. Normalmente surgen de los residuos de recubrimientos, estaciones de energía, plantas de manufactura industrial, fábricas de gas, astilleros, hospitales y establecimientos educacionales. Los materiales que contienen asbestos pueden también aparecer como residuos provenientes de la demolición o reconstrucción de locomotoras y vagones ferroviarios y de la construcción y demolición de sitios.

Los riesgos a la salud asociados con la inhalación de fibras de asbesto y corrientes de polvo provienen del potencial carcinógeno del material. Tuberías y láminas de asbesto presentan generalmente menor problema que la pérdida de fibras y polvo.

Otros residuos sólidos. Se generan de una variedad de fuentes de las cuales las más importantes son la fundición y refinamiento de metales. Los polvos y lodos generados de estos procesos contienen en su mayoría metales tóxicos incluyendo níquel, arsénico, zinc, mercurio, cadmio y plomo.

(II) RESIDUOS ACEITOSOS

Los residuos aceitosos se generan principalmente del proceso, uso y almacenamiento de aceites minerales. Algunos ejemplos son residuos de lubricación y fluidos hidráulicos, lodos de fondos de tanques de almacenamiento de aceites y aceites amargos residuales. En algunos casos estos materiales pueden contaminarse con metales tóxicos (por ejemplo, tanques de almacenamiento de gasolina con plomo, etc.)

(III) RESIDUOS ORGANICOS

Solventes halogenados. Se generan primordialmente de operaciones de limpieza en seco, limpieza de metal en la industria ingenieril y en una cantidad mucho menor, de los procesos de desengrasado y en las industrias textil y de curtiduría.

El peligro de estos residuos está asociado con su toxicidad, movilidad y relativa alta persistencia en el ambiente.

Residuos de solventes no halogenados. Comprenden un gran número de hidrocarburos e hidrocarburos oxigenados de los cuales, algunos de los más utilizados son el tolueno, metanol, isopropanol y etanol. Estos encuentran una amplia aplicación a lo largo de la industria en la producción de pinturas, tintas, adhesivos, resinas, preservativos de madera hechos a base de solventes, saborizantes de alimentos, cosméticos, así como en la limpieza de equipo y plantas. También se utilizan como desengrasantes en las industrias de ingeniería y de manufactura de vehículos, se utilizan para la extracción de productos naturales de fuentes animales y vegetales. La toxicidad de estos materiales varía grandemente y en varios casos el peligro principal es la inflamabilidad.

Residuos de Policloruros de Bifenilo (PCBs). Se generan de la manufactura de PCBs y del equipo en que fueron utilizados, principalmente como fluidos dieléctricos en transformadores y capacitores, también como fluidos hidráulicos y de transferencia de calor. El peligro principal de los PCBs están asociados con su alta persistencia y potencial de bioacumulación.

Residuos de pinturas y resinas. Se generan de una variedad de formulaciones y otros procesos químicos terciarios, así como de la aplicación de pinturas y resinas a productos terminados. Generalmente, son combinaciones de solventes y materiales poliméricos incluyendo en algunos casos metales tóxicos.

Residuos de biocidas. Se generan tanto en la manufactura como en la formulación de biocidas y en el empleo de estos compuestos en la agricultura, horticultura y en otras industrias.

En adición a las corrientes orgánicas concentradas descritas anteriormente, los residuos químicos orgánicos, también se generan de la carbonización de hulla y operaciones de subproductos, de la manufactura de productos químicos primarios, secundarios y terciarios. Componentes comunes son los residuos de la destilación y materiales filtrados. Estas corrientes residuales abarcan compuestos químicos halogenados y no halogenados y se generan por un extenso número de industrias incluyendo la refinación de petróleo y la manufactura de compuestos químicos, materias colorantes, farmacéuticas, plásticos, hules y resinas.

(IV) RESIDUOS ORGANICOS PUTRESCIBLES

Los residuos orgánicos putrescibles incluyendo residuos de la producción de aceites comestibles como también desperdicios de rastros y otros productos provenientes de animales. El manejo apropiado de residuos putrescibles es de particular importancia en el

desarrollo de países donde las condiciones climatológicas extremas pueden incrementar el posible riesgo a la salud asociado con estos residuos orgánicos.

(V) RESIDUOS POCO PELIGROSOS/GRAN VOLUMEN

Estos residuos incluyen aquellos residuos que con base a sus propiedades intrínsecas presentan una relativa baja peligrosidad, pero pueden presentar problemas debido a sus grandes volúmenes. Algunos ejemplos son: lodos de la perforación provenientes de la extracción de petróleo y gas, cenizas finas de los combustibles quemados en plantas de energía, desechos de minas o escorias metalíferas.

(VI) RESIDUOS DIVERSOS

En adición a las clases de residuos descritas anteriormente existen un número de otros tipos de residuos que no han sido agrupados. Estos incluyen residuos infecciosos con afección a tejidos humanos o animales, compuestos químicos redundantes que pueden haberse deteriorado o excedido su período de almacenamiento y provienen de tiendas de menudeo, almacenes comerciales y tiendas gubernamentales e industriales; residuos de laboratorio y residuos explosivos de las operaciones de manufactura o excedente de municiones. Aún cuando estos residuos no presentan una gran proporción del total de la generación de residuos peligrosos, se deben llevar a cabo medidas especiales para asegurar una disposición adecuada.

Tabla 1.2

GRUPOS INDUSTRIALES

- A** Agricultura, Silvicultura y Producción alimenticia.
- agricultura, manejo de floresta, pesca;
 - productos animales y vegetales del sector alimenticio;
 - industria de bebidas;
 - manufactura de alimentos para animales.
- B** Extracción mineral (excluyendo hidrocarburos).
- minería y explotación de canteras de minerales no-metálicos;
 - minería y explotación de canteras de minerales metálicos.
- C** Energía.
- industria del carbón, incluyendo extracción mineral, fábricas de gas y coqueo;
 - industria del petróleo y gas incluyendo extracción de aceite y gas y productos refinados.
- D** Manufactura de metales
- metalurgia férrea;
 - metalurgia no-férrea,
 - fundición y operaciones de explotación de metales
- E** Manufactura de productos minerales no-metálicos.
- materiales de construcción, cerámica y vidrios;
 - refinamiento de sal;
 - beneficio de asbestos;
 - productos abrasivos.
- F** Industrias químicas y afines.
- petroquímicas;
 - producción de compuestos químicos primarios;
 - producción de tintas, barnices, pinturas y pegamentos;
 - fabricación de productos fotográficos;
 - industria del perfume y fabricantes de jabones y detergentes
 - hule terminado y materiales plásticos
 - producción de pólvora y explosivos;
 - producción de biocidas.
- G** Beneficio de metales, Industrias automotrices y de ingeniería.
- ingeniería mecánica;
 - manufactura de maquinaria y procesamiento de resultados del equipo;
 - ingeniería eléctrica y electrónica;

- manufactura de vehículos automotrices y partes;
- manufactura de otro equipo de transporte;
- ingeniería de instrumentación;
- otras industrias de manufactura de beneficio de metales n.o.s.

H Industria textil, de piel y de madera.

- industria textil, ropa y calzado;
- industria de cuero y piel;
- industria de madera y equipo mobiliario;
- otras industrias de manufactura de compuestos no metálicos

I Manufactura de papel, imprenta y publicación.

- papel e industria del cartón;
- imprenta publicación y laboratorios fotográficos.

J Servicios hospitalarios, sanitarios y de salud.

- salud, hospitales, centros médicos y laboratorios;
- servicios veterinarios.

K Servicios comerciales y personales.

- lavanderías, limpieza en seco y tintorerías;
- servicios domésticos;
- instituciones de cosméticos (por ejemplo, peluquerías);
- otros servicios personales n.o.s.

CAPITULO II

PROCESOS FISICOQUIMICOS QUE SE UTILIZAN PARA EL TRATAMIENTO DE RESIDUOS PELIGROSOS

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

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

2.1 PRECIPITACION QUIMICA

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

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

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

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

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

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

2.1.2 Descripción del proceso. (Chung, 1989)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.1.2.1 Precipitación de hidróxidos.

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

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

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



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

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

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

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

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

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

2.1.2.2 Precipitación de sulfuros.

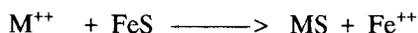
La separación de los cationes por precipitación como sulfuros se fundamenta en los mismos principios que la separación como hidróxidos (Resta et. al., 1984).

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



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

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



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



Se utilizan varias fuente de sulfuros, como el sulfuro de sodio (Na_2S) o el hidrosulfuro de sodio (NaHS); que son solubles y el sulfuro ferroso (FeS) que es levemente soluble.

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

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

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

2.1.2.3 Precipitación de carbonatos.

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

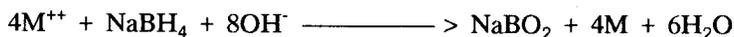
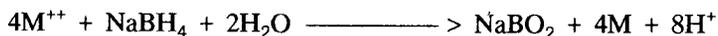
La precipitación de metales por carbonato de sodio (ceniza de soda o sosa comercial) se lleva a cabo como se muestra en el siguiente ejemplo, donde M representa el metal divalente: (Chung, 1989).



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

2.1.2.4 Precipitación por borohidruro de sodio.

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



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

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

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

2.1.2.5 Cementación.

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

2.1.2.6 Otros procesos de precipitación.

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

2.1.3 Consideraciones de diseño (Chung, 1989).

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

2.1.3.1 Segregación del residuo y pretratamiento.

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

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

2.1.3.2 Pruebas de jarras.

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

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

2.1.3.3 Cal vs. Sosa cáustica.

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

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

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

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

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

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

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

2.1.3.4 Calor de reacción.

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

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

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

2.1.3.5 Precipitación de complejos metálicos.

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

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

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

2.1.4 Coagulación y Floculación (Wentz, 1989).

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

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

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

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

Algunos coagulantes comúnmente empleados en el tratamiento de corrientes residuales acuosas son el alumbre $[Al_2(SO_4)_3]$, cloruro férrico $(FeCl_3)$ y el sulfato férrico $[Fe_2(SO_4)_3]$. Se requiere de mezclado para ayudar a la adición de un coagulante para destruir la estabilidad en el sistema coloidal. Las partículas que se aglomeran deben tener colisiones y el mezclador las promueve. La frecuencia y el número de colisiones de las partículas es importante en la coagulación. En el agua con poca turbidez, puede requerirse de la adición de sólidos como la arcilla o el reciclado de sólidos sedimentados para incrementar el número de colisiones entre partículas.

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

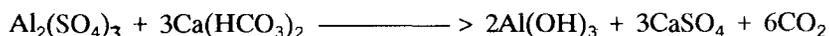
La floculación requiere de una agitación suave para permitir la formación de puentes del floculante químico entre las partículas coloidales aglomeradas para formar grandes flóculos sedimentables; altas velocidades los romperían en partes, por lo que son indeseables, ya que rara vez se regeneran a su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

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

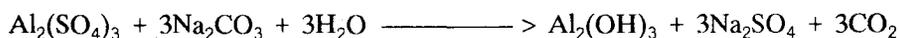
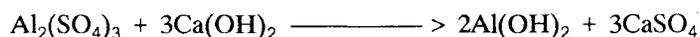
Aún cuando el sílice (dióxido de silicio) mejora el funcionamiento del alumbre y de las sales de hierro como coagulantes y floculantes, el desarrollo de polímeros orgánicos llamados polielectrolitos resultaron una contribución aún mas importante. Los polielectrolitos son polímeros de largas moléculas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

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

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



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



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



2.2 NEUTRALIZACION

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

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

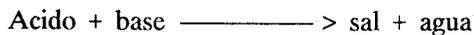
El tratamiento de ajuste de pH puede también emplearse para romper emulsiones, para insolubilizar ciertas especies químicas o para controlar la rapidez de reacciones químicas, por ejemplo, la cloración.

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

2.2.2 Equipo

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Acido clorhídrico (conc. o diluido): caucho

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

Hidróxido de calcio: caucho o acero al carbón

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

2.2.3 Aplicaciones

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

Las aguas residuales ácidas pueden neutralizarse con cal apagada [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], sosa (NaOH), carbonato sódico (Na_2CO_3). La cal apagada es la más empleada en la neutralización de ácidos, ya que es más barata que otras bases.

Las aguas residuales alcalinas pueden neutralizarse con un ácido mineral fuerte como el H_2SO_4 o el HCl con CO_2 . La reacción con ácidos minerales es rápida. Para ambas se utilizan recipientes con agitación y sensores de pH que controlan la velocidad de alimentación.

La neutralización de aguas residuales alcalinas con CO_2 , generalmente consiste de burbujas de CO_2 en el fondo del tanque de neutralización. De esta manera se forma ácido carbónico (H_2CO_3) que reacciona con las sustancias alcalinas.

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

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

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

TABLA 2.2.3 INDUSTRIAS QUE UTILIZAN NEUTRALIZACIÓN

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

2.3 HIDROLISIS

2.3.1 Principios de hidrólisis.

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

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

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

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

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

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

2.3.2 Aplicación para el tratamiento de residuos.

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

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

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

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

tiempo de reacción, agente hidrolizante y concentración apropiadas. También deben estudiarse las rutas de reacción más probables y la toxicidad de cualquier producto suspendido (Kiang y Amir, 1982).

2.4 FOTOLISIS

2.4.1 Principios fotoquímicos

El proceso fotoquímico ocurre continuamente en la atmósfera y en la superficie de la tierra. Es un proceso ambiental natural que se presenta diariamente, degradando numerosos compuestos orgánicos en la superficie del suelo, en la atmósfera y en varios cuerpos de agua. La radiación ultravioleta que llega a la superficie de la tierra está limitada a longitudes de onda mayores de 295 nm, ya que el oxígeno atmosférico absorbe las longitudes inferiores (Willard, 1974).

A continuación se describirán los procesos fotoquímicos que pueden emplearse para fotodegradar residuos peligrosos satisfactoriamente. Varias técnicas como el uso de sensibilizadores y fuentes de luz comerciales muy intensas que eliminan la limitación de la longitud de onda de la luz del sol, hacen de la fotodegradación de residuos peligrosos un proceso viable (Kearney y Mazzochi, 1989).

2.4.2 Definiciones y reglas

En una reacción fotoquímica, sólo la luz absorbida es efectiva para producir un cambio fotoquímico (Ander y Sonesa, 1984). Por lo tanto debe haber un traslape entre el espectro de absorción de las especies reactantes y el espectro de emisión de la fuente de luz para llevar a cabo una reacción fotoquímica directa (Clavert y Pitts, 1966). En los casos donde no exista absorción o el estado excitado que se requiere no sea disponible vía irradiación directa, entonces se debe emplear un proceso llamado sensibilización, el reactante de interés no se irradia directamente, se emplea un material secundario llamado sensibilizador. Este por lo regular es una molécula cuyo estado excitado contiene de 4 a 5 Kcal/mol más de energía que aquél del substrato (Kearney y Mazzochi, 1989).

La transferencia de energía es exergónica y se realiza en cada condición y su velocidad está controlada por difusión. El uso de sensibilizadores es una forma conveniente de lograr el estado de triplete de las moléculas tal como sucede con los alcanos (Kearney y Mazzochi, 1989).

El estado excitado electrónicamente es un estado de alta energía potencial que puede sufrir una variedad de procesos en el curso de la liberación de dicha energía. En este proceso interesa principalmente la reacción y en este contexto, los procesos competitivos (por ejemplo, la fluorescencia, que es la emisión inmediata de luz en una molécula después de haber absorbido radiación y la fosforescencia, que es una emisión diferida de la energía absorbida (Willard, 1974) son indeseables puesto que se desperdicia luz, dando como resultado un decremento en la eficiencia. Un parámetro importante en la determinación de la eficiencia de una reacción fotoquímica es la producción del quantum, la cual se define como la relación del número de moléculas del material sometido al procedimiento con

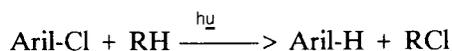
respecto al número de quanta de luz absorbida. La producción de quantums para la formación del producto puede variar de cantidades medibles muy pequeñas a valores muy altos en procesos de cadenas térmicas fotoiniciadas (por ejemplo, la fotoclорación y la fotopolimerización).

El equipo fotoquímico consiste de dos componentes: Un recipiente que contiene el material a irradiar y una fuente de luz. La mayoría de los recipientes son de vidrio o de sílice fundido y son de dos diseños básicos; aquéllos en que la fuente luminosa está sumergida en el medio de reacción y aquéllos en que la fuente luminosa está externa al medio. Existen tres tipos principales de lámparas de resonancia de mercurio que se emplean como fuentes de luz que producen energía en la región ultravioleta (Willard, 1974) y se describen a continuación:

Tabla 2.4.1 Características de operación de las lámparas de resonancia de mercurio (Kearney y Mazzochi, 1989).

Fuente luminosa	Presión baja	Presión media	Presión alta
Presión de operación del mercurio	10 m	30 cm	100 atm
Tiempo de vida esperado del mercurio	de 2000 a 10 000 h	1000 h	200 h
Emisiones principales	254 nm	254, 265, 297,302, 313, 366 nm	continúa con absorción propia a 254 nm

La fotólisis se emplea como método de destrucción de ciertos herbicidas y plaguicidas, debido a que el uso extenso de éstos ha llegado a infiltrarse en el agua subterránea. Probablemente, una de las reacciones más importantes en la degradación de plaguicidas es la reacción de fotodeshalogenación, debido a que muchos de los materiales de interés están halogenados y muchos de ellos son recalcitrantes (Bunce y Ravenal, 1977).



Esta reacción general involucra la irradiación de un haluro en la presencia de una fuente de hidrógeno, resultando en la deshalogenación del sustrato. Aparentemente son dos los mecanismos que se presentan en las reacciones de fotodeshalogenación. El primero es la excitación sencilla seguida por la división homolítica del enlace carbono-halógeno para producir los radicales aril y halógeno. El segundo proceso consiste en una transferencia del electrón inicial para dar un anión arilo, que expulsa iones haluros formando el radical arilo que procede a productos a través de un proceso normal (Kearney y Mazzochi, 1989).

2.4.3 Fotólisis combinada con otros procesos de disposición

La fotólisis de muchos compuestos aromáticos conduce a una fragmentación incompleta del anillo. Algunos de los productos de la fotólisis de plaguicidas pueden presentar problemas toxicológicos potenciales (aún cuando se piensa que son menos tóxicos que el material original). En consecuencia se debe contar con un proceso de tratamiento secundario que mineralice los fotoproductos a CO_2 , H_2O y Cl . Se pueden utilizar metabolismos microbianos selectos o microorganismos de ingeniería para realizar la destrucción completa de algunos fotoproductos generados por la radiación ultravioleta. (Por ejemplo, los fotoproductos del TNT fueron rápidamente metabolizados a CO_2 en suelos) (Kearney, Zeng y Ruth, 1983). Como en este caso, muchos fotoproductos son más polares y biodegradables que el compuesto original y por consiguiente más susceptibles al metabolismo microbiano. Se puede concluir que un proceso de disposición de dos etapas ofrece las ventajas de ambos y puede asegurar la destrucción de una sustancia tóxica, aún cuando los procesos independientes no tendrán los mismos resultados (Kearney y Mazzochi, 1989).

2.4.4 Economía

Existe muy poca información en lo referente a costos de la destrucción de residuos tóxicos por fotólisis. Los costos capitales pueden ser substanciales dependiendo del equipo utilizado.

Se estimaron los costos de operación de una unidad móvil con 66 lámparas UV que se utilizó para destruir 9 herbicidas y 2 insecticidas examinándose tres concentraciones (10, 100 y 1000 ppm) y el costo por galón calculado se basó en el tiempo requerido para desaparecer el 90% del plaguicida original. La energía utilizada para la unidad de 66 lámparas fué aproximadamente de 1.5 KW/hora. Como se esperaba, el costo depende de la concentración y se incrementa a medida que la concentración aumenta. El costo promedio para destruir el 90% de 11 plaguicidas a 10 ppm. fué de 0.3 centavos de dólar estadounidenses por galón; 100 ppm 0.7 centavos de dólar estadounidense por galón y 1000 ppm 4.9 centavos de dolar estadounidense por galón.

El incremento de la producción de quantums en varios procesos mediante el uso de sensibilizadores y otras técnicas para optimizar el sistema pueden ser efectivas en la minimización de los costos (Kearney y Mazzochi, 1989).

2.5 OXIDACION Y REDUCCION QUIMICA

Las reacciones de oxidación-reducción son aquéllas en las cuales el estado de oxidación de un reactante aumenta mientras el estado de oxidación del otro disminuye.

Cuando se quitan electrones de un ión, átomo o molécula, la sustancia se oxida, cuando los electrones se adicionan a una sustancia, ésta se reduce. Cuando los átomos metálicos (por ejemplo, Zn) se convierten a iones metálicos (por ejemplo, Zn^{2+}) pierden electrones, o se oxidan. Si los iones metálicos (por ejemplo, Zn^{2+}) toman electrones, se convierten al átomo metálico (Zn) los iones se reducen.

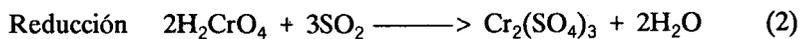
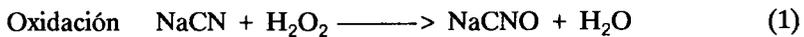
Las reacciones de oxidación-reducción "redox" tienen un papel importante en el tratamiento de residuos, debido a que se utilizan en el tratamiento de residuos que contienen trazas de metal y de residuos tóxicos inorgánicos tal como los residuos que contienen metales, sulfuros, cianuros y cromo y también en el tratamiento de algunos compuestos tales como fenoles, plaguicidas, etc.

Ya que estos procesos de tratamiento involucran reacciones químicas, generalmente los reactantes están en solución. Sin embargo, en algunos casos se hace reaccionar una solución con un sólido o un gas poco solubles (Fochtman, 1989).

2.5.1 Principios de la oxidación-reducción

Como ya se mencionó, las reacciones químicas de oxidación- reducción son aquellas en las que el estado de oxidación de un reactante aumenta y el estado de oxidación del otro disminuye.

Dos reacciones muy comunes son:



En la reacción (1) el estado de oxidación del ion cianuro de nitrógeno (CN) se incrementó de -1 a +1, y el estado de oxidación del oxígeno disminuyó de -1 a -2.

En la reacción (2) el estado de oxidación del cromo se redujo de +6 a +3, y el estado de oxidación del azufre aumentó de +4 a +6 (Fochtman, 1989).

2.5.2 Oxidación

La oxidación química se usa ampliamente para tratar residuos peligrosos y no peligrosos. La tecnología está bien establecida y representa un medio seguro de tratamiento que es fácilmente monitoreado y controlado. Aún cuando la oxidación química es más apropiada para el tratamiento de líquidos también se puede usar para suspensiones y lodos.

Debido a que los agentes oxidantes no son selectivos y representan el principal porcentaje del costo de tratamiento, este tipo es más apropiado para residuos con un bajo contenido de compuestos orgánicos. Existe una gran variedad de agentes oxidantes.

Los residuos orgánicos que se han tratado por oxidación química son: fenoles, aminas, mercaptanos y clorofenoles. Sin embargo, algunos compuestos orgánicos son resistentes a la oxidación de la mayoría de los agentes oxidantes a temperaturas y presiones ambientes, por lo que probablemente requieran de un incremento en la temperatura, el uso de un catalizador o de luz ultravioleta (Fochtman, 1989).

2.5.3 Reducción

La reducción química se puede utilizar para el tratamiento de constituyentes de residuos peligrosos. En el tratamiento de residuos generales la reducción más aplicada es la del cromo (VI) a cromo (III) (Noyes Data Co., 1982). Ya que el Cr^{3+} es mucho menos tóxico que el Cr^{6+} y puede precipitarse como hidróxido relativamente insoluble para una posterior remoción.

Aunque la reducción química puede llevar a los metales a su estado elemental para su recuperación, este proceso tiene aplicaciones limitadas.

Parece que la reducción a un metal elemental se utiliza ampliamente como norma de pretratamiento adicional a las descargas restringidas de metales, para así hacer públicas las de las plantas de tratamiento de agua residual. Para la reducción del cromo se usan generalmente el dióxido de azufre y el sulfato ferroso (Fochtman, 1989).

2.5.4 Procesos de oxidación-reducción

El tratamiento de residuos por oxidación se puede realizar por procesos continuos y semicontinuos, ambos emplean equipo muy similar ya que involucran la mezcla de dos líquidos acuosos, el residuo y el tratamiento químico o el contacto de una solución acuosa con gas. Algunas reacciones son rápidas, del orden de 1 a 2 seg. y pueden llevarse a cabo en un reactor, tal como la oxidación del bisulfito de sodio por hipoclorito de sodio. La mezcla de los reactantes en la tubería da como resultado una reacción rápida que puede monitorearse por los aumentos en la temperatura y en el potencial oxidación-reducción. Las velocidades de reacción se incrementan a temperaturas elevadas, aún cuando se requiere de un incremento en la energía y temperaturas superiores a 100°C (212°F) y equipo de presión; estos cambios en el proceso deben tomarse en cuenta en los costos de operación y en el incremento del capital (Fochtman, 1989).

2.5.5 Reactivos oxidantes

Aún cuando existen muchos compuestos químicos que son agentes oxidantes, sólo algunos de ellos se utilizan para el tratamiento de residuos. Estos oxidantes varían en el potencial de oxidación, conveniencia, costo y la formación de subproductos. Los agentes oxidantes más comunes son los siguientes:

2.5.5.1 Hipoclorito de sodio

Probablemente, el hipoclorito de sodio es el agente oxidante más utilizado. En solución acuosa es fácilmente transportado, almacenado y medible en el sistema de reacción.

Uno de los principales usos del cloro o de las soluciones de hipoclorito es para el tratamiento de residuos que contienen cianuros de la extracción de minerales, manufactura de compuestos químicos orgánicos sintéticos y el acabado de metales. Los residuos de acabado de metales son los más numerosos y provienen del agua de enjuagado, de la

solución de proceso gastada y de los derrames. El cianuro se oxida a primero a cianatos a un pH alto, generalmente a 11. La reducción del pH a 6 convierte el cianato a bicarbonato y nitrógeno.

Los costos capitales para las unidades de tratamiento semicontinuo de cianuros son aproximadamente de \$10 000 dólares estadounidenses para una unidad con un gasto de 0.76 m³/día (200 gpd) más la instalación. Las unidades continuas con capacidades de 0.076 m³/min (200 gpm) tienen un costo de \$50 000 dólares estadounidenses más la instalación. Los costos de las tecnologías están en el rango de \$5.50 a \$15.40 dólares por Kg de cianuro para tratamiento en el sitio y de \$3.0 a \$4.50 dólares estadounidenses por Kg para su aplicación fuera del sitio. Los costos son muy dependientes del consumo de químicos.

2.5.5.2 Peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno está disponible como una solución de agua incolora a concentraciones de 30 a 70%. Es un agente oxidante fuerte que libera oxígeno y calor durante su descomposición. Para soluciones a altas concentraciones se requiere de precauciones en su manejo.

La mayoría de las aplicaciones industriales lo utilizan en concentraciones de 35 a 70% en peso. Se utiliza para la oxidación de aguas residuales fenólicas y para el tratamiento del efluente de las fábricas de papel, barrenadoras de lodos y otros tipos de aguas residuales orgánicas.

En la manufactura del peróxido de hidrógeno se adicionan inhibidores especiales para impedir la descomposición durante su almacenamiento; cantidades pequeñas de metales pueden actuar como catalizadores en su reacción de degradación. Por lo que con un inhibidor apropiado tiene una velocidad de descomposición en tanques grandes menor del 1% por año a temperatura ambiente y en tambores, de menos del 2%.

Las soluciones de peróxido de hidrógeno pueden analizarse por reacción con permanganato de potasio, el cual es un agente oxidante relativamente seguro y tiene aplicación en el tratamiento de muchos residuos industriales incluyendo cianuros, formaldehído, ácido sulfhídrico, dióxido de azufre, óxido nítrico y dióxido de nitrógeno.

2.5.5.3 Hipoclorito de calcio.

El hipoclorito de calcio contiene aproximadamente el 65% de cloro disponible, está disponible en forma de gránulos o en tabletas. Es fácilmente manejable y ofrece algunas ventajas sobre otros oxidantes a este respecto.

A temperaturas superiores a 177°C (351°F) se descompone rápidamente con evolución de oxígeno y calor; si se mantiene por varios días a temperaturas más altas de 57°C (135°F) puede provocar su descomposición. Choudhury y Ross, 1976). Debido a que el oxígeno y el calor producen su degradación, la contaminación con sustancias orgánicas puede causar una reacción química y provocar un incendio de gran intensidad.

Todos los oxidantes deben almacenarse en forma separada de materiales que reaccionen con ellos, tal como ácidos, propelentes, explosivos, solventes, pesticidas, productos de pinturas, productos químicos utilizados en hogares como aceites, brebajes, jabones y detergentes, así como también materiales orgánicos.

El hipoclorito de calcio se ha utilizado para el tratamiento de algunos residuos industriales, como el tratamiento de soluciones de cianuro, particularmente cianuros de cobre o de níquel. También se le ha encontrado utilidad en la limpieza de equipos, en la fabricación de papel, en el blanqueo de las tinturas de papel, en el tratamiento del agua de refrigeración industrial, en el tratamiento de agua de albercas y de estanques de langosta y en algunas áreas de preparación de alimentos como en el manejo de huevos, peces, azúcar, carnes y productos derivados de la leche.

2.5.5.4 Permanganato de potasio

El permanganato de potasio se encuentra disponible como cristales o gránulos purpúreos oscuros con una apariencia metálica. Algunas veces se utiliza un aditivo para mejorar sus propiedades de flujo, el cual le da un aspecto grisáceo. El permanganato de potasio es un oxidante fácilmente manejable y presenta muy poco peligro a la salud.

El permanganato de potasio se usa en solución acuosa, se recomienda que se almacene en sitios fríos y secos ya que se presentan reacciones violentas en condiciones no favorables, por ejemplo: cuando se combinan con calor, soluciones concentradas de permanganato y agentes reductores o cuando el permanganato de potasio seco se pone en contacto con compuestos orgánicos líquidos. Si el permanganato de potasio sólido se pone en contacto con ácido sulfúrico concentrado o peróxido de hidrógeno pueden ocurrir explosiones.

También puede reaccionar violentamente con polvos metálicos, azufre elemental, fósforo, carbón, ácido clorhídrico, hidrazina e hidruros metálicos. Se debe evitar el contacto con todos los materiales orgánicos.

El permanganato de potasio se ha utilizado para controlar fenoles y otros contaminantes industriales, además de material orgánico e inorgánico en corrientes de aguas residuales. Se ha usado en la remoción del hierro soluble y manganeso encontrado en aguas de minas ácidas, destruye muchos de los compuestos aromáticos en plantas de clarificación y plantas de purificación. También se utiliza para oxidar cianuros (Fochtman, 1989).

2.5.5.5 Ozono

El ozono es un gas inestable, tiene un período de vida media de 20 a 30 min. en agua destilada a 20°C, en la atmósfera ambiental está en el orden de 12 h., ebulle a menos de 112°C a presión atmosférica con un característico olor penetrante que es fácilmente detectable a concentraciones tan bajas como 0.01 a 0.05 ppm. El gas es soluble en agua hasta un límite de aproximadamente 20 mg/litro a 0°C y 8.9 mg/litro a 20°C. Generalmente se usa por dispersión de gas en medio acuoso.

Se genera en el sitio con una descarga eléctrica, en concentraciones de 1 a 3% en aire y 2 a 6% en oxígeno. El ozono se forma pasando oxígeno o aire a través de los electrodos, uno de los cuales tiene un dieléctrico (Evans, 1977). La descarga rompe las moléculas de oxígeno formando oxígeno nascente que reacciona con otras moléculas de oxígeno para formar ozono. El método de generación preferente utiliza oxígeno puro, aún cuando también se puede emplear aire para la formación de ozono, con éste la producción se reduce debido a la humedad presente, la descarga puede formar también ácido nítrico que puede producir corrosión severa del equipo. Es importante que el generador de ozono se opere tan frío como sea posible, ya que el calor causa la descomposición del gas producido.

Debido a que el ozono es un oxidante relativamente caro debe utilizarse eficientemente. Es ligeramente soluble en medio acuoso; el equipo empleado para efectuar este contacto es el siguiente: torres rociadoras o espreadoras, lechos empacados, torres de platos de burbuja, de platos perforados o de difusores.

Para mejorar la eficiencia de ozono en el medio acuoso se introducen pequeñas burbujas para proporcionar una superficie de contacto máxima. El ozono se utiliza ampliamente en el tratamiento de agua potable.

En algunos casos este tratamiento es competitivo con otros procesos como el del carbón activado. Aún cuando el ozono es un oxidante poderoso, algunos compuestos refractarios se oxidan lentamente, lo cual puede mejorarse con luz ultravioleta. Por ejemplo, los complejos de cianuro de hierro que reaccionan muy lentamente con ozono, se descomponen rápidamente con la combinación de ozono y radiación. Similarmente, las soluciones de bifenilos policlorados, que son estables en condiciones oxidantes se destruyen fácilmente por la combinación UV-ozono. La cantidad de radiación UV aplicada para incrementar la efectividad está en el intervalo de 0.04 a 1.3 W/L a temperatura ambiente. Este tipo de sistemas se ha utilizado para solventes halogenados como el cloruro de metileno, tricloroetileno, tetracloruro de carbono y el cloruro de vinilo (Fochtman, 1989).

2.5.6 Reactivos de reducción

Los agentes reductores se usan para tratar residuos de cromo hexavalente, mercurio, compuestos organometálicos y los metales quelantes. El uso más frecuente es para el tratamiento del cromo hexavalente que se reduce a su estado trivalente menos tóxico. Este último puede removerse de soluciones acuosas por precipitación del hidróxido relativamente insoluble. (Fochtman, 1989). Algunos agentes reductores son dióxido de azufre y borohidruro de sodio.

2.5.6.1 Dióxido de azufre

La reducción se lleva a cabo a pH bajo, controlándose por medidores de pH y de óxido-reducción. Este compuesto se prefiere en el tratamiento del cromo hexavalente, ya que se requiere de poca cantidad para su reducción. No presenta problemas de corrosión así que los recipientes utilizados para tratar residuos acuosos son en su mayoría de acero revestidos con hule.

2.5.6.2 Borohidruro de sodio

El borohidruro de sodio, está disponible como una solución al 12% en hidróxido de sodio al 40% (Lindsay y Hackman, 1985). Se puede emplear directamente o diluido con agua; su descomposición en ausencia de contaminantes es baja, aproximadamente 0.1% por año. Debe usarse a temperaturas mayores de 18 °C ya que es muy viscoso a bajas temperaturas.

El borohidruro de sodio se utiliza para tratar residuos ya que reacciona con iones hidroxilo, de acuerdo a la siguiente reacción:



la que indica que un mol de NaBH_4 reducirá 8 moles de ion metálico monovalente.

El borohidruro de sodio se ha empleado para tratar plomo de 500 a 3 500 mg/litro; mercurio de 10 a 50 mg/litro; plata de 10 a 120 mg/litro y cadmio de 5 a 60 mg/litro. También se ha utilizado para la reducción de compuestos orgánicos, empleando agua y alcoholes de bajo peso molecular como solventes. Reacciona con cetonas, ácidos orgánicos y amidas, se ha propuesto su utilización para deshalogenación de contaminantes orgánicos (Fochtman, 1989).

2.5.7 Potencial para el tratamiento de residuos

La oxidación y la reducción química se utilizan generalmente para el tratamiento de residuos y se espera que se incremente conforme los requerimientos de la reglamentación vayan aumentando la necesidad de remoción de contaminantes descargados a los sistemas de tratamiento de aguas residuales municipales, aguas superficiales o pozos profundos.

En general, los costos de tratamiento están muy influenciados por los costos de químicos. Por lo tanto, los tratamientos de oxidación-reducción son más apropiados para bajas concentraciones (menos del 1%) en residuos.

2.6 DESHALOGENACION

La aplicación de las reacciones de deshalogenación química para el propósito de desintoxicación o destrucción de compuestos peligrosos es relativamente reciente (de 5 a 7 años). Se cuenta con muy poca literatura disponible para la destrucción química específica de compuestos orgánicos halogenados en dilución, material complejo como suelos, sedimentos, lodos y varias corrientes acuosas y corrientes residuales mezcladas (Kornel, 1989).

Se puede clasificar a los compuestos orgánicos, para fines de la deshalogenación, como compuestos halo-alifáticos y halo-aromáticos. Esta clasificación implica que el halógeno (por ejemplo, flúor, cloro, bromo o yodo) está enlazado covalentemente a un átomo de carbón alifático o aromático. La naturaleza de este enlace químico determina el tipo de compuesto

químico requerido para el rompimiento del enlace. Las condiciones de reacción empleadas para la deshalogenación de un clorobenceno (aromático) generalmente difieren de las que se utilizan para la decloración de cloroetileno (alifático) (Morrison y Boyd, 1985).

Otros métodos químicos para la deshalogenación de los compuestos orgánicos involucran la química de la fundición de sales, radiación ultravioleta y otras fuentes de radiación, oxidación húmeda, reducción catalítica a elevadas temperaturas (300 a 600 °C) e incineración (Kornel, 1989).

2.6.1 Aplicaciones generales de la tecnología

El problema más conocido es quizá el de los compuestos bifenilos policlorados (PCBs), sus mezclas y sus dibenzodioxinas policloradas (PCDDs) de las cuales, la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo p-dioxina (2,3,7,8-TCDD) es el principal problema ambiental.

Otros compuestos peligrosos de esta clase que comenzaron a causar una problemática son los benzo- y dibenzofuranos halogenados y otros complejos químicos aromáticos halogenados.

Los PCBs se utilizaron ampliamente en cambiadores de calor, dieléctricos y en el medio hidráulico. Los PCDDs y los compuestos halo-aromáticos relacionados fueron el resultado de subproductos de varios compuestos químicos, accidentes industriales o incendios de transformadores (PCB). Los compuestos haloaromáticos que se encuentran en matrices complejas como suelos o sedimentos son más difíciles de desintoxicar por la química de la deshalogenación que se diseñó para corrientes químicas puras (Kornel, 1989).

2.6.2 Deshalogenación comercial de los compuestos halo-aromáticos

Los procesos comerciales para la descontaminación de dieléctricos cargados con PCB, intercambiadores de calor o fluidos hidráulicos representan los casos clásicos de aplicación de la deshalogenación química. La incineración o la disposición en la tierra de estos fluidos representan procesos económicos, pero también problemas ambientales.

Como una breve historia acerca de la química de deshalogenación de los PCBs, se mencionará que en 1954, Liggett demostró la eficacia de un reactivo químico, el bifenilo de sodio en la determinación analítica de los halógenos orgánicos. Oku et. al. en 1978 y Smith y Bubbar en 1979 modificaron este reactivo, aplicado a la decloración o destrucción química de PCBs con un reactivo de naftaleno de sodio.

Estos trabajos se emplearon como base para la comercialización de los procesos de disposición de PCB por la compañía hulera Goodyear en 1980. Este proceso utilizaba el reactivo de naftaleno de sodio en tetrahidrofurano. La reactividad de este compuesto le permite reaccionar con una amplia variedad de otros halo-orgánicos como los bifenilos polibromados, pesticidas halogenados, herbicidas y PCDD.

Con lo referente a la decloración de PCBs, el proceso es capaz de deshalogenar aproximadamente 100 a 300 ppm de los compuestos halo-orgánicos en aceites para

mecanismos hidráulicos o aceites de transferencia de calor. Ciertas desventajas del proceso implican el manejo de sodio metálico, tetrahidrofurano, éter y la necesidad de trabajar bajo una atmósfera de nitrógeno. No obstante a estos problemas técnicos, el proceso se ha adoptado por la corporación Acurex, General Electric Co., de Estados Unidos de Norteamérica, para la disposición de PCBs en varios medios líquidos orgánicos. Por otra parte, se desarrolló el proceso Sun Ohio para remoción de PCBs, este proceso por ser continuo ofrece una ventaja sobre los otros.

Los subproductos de estos procesos son primordialmente, el polímero de polifenilo, sales de sodio y otros compuestos no tóxicos, los subproductos volátiles generalmente son: nitrógeno, hidrógeno, vapor de agua y algunos hidrocarburos. Los tres procesos tienen esencialmente el mismo resultado, un decremento o remoción de PCBs en aceites o fluidos gastados (Kornel, 1989).

2.6.3 Técnicas experimentales de deshalogenación para compuestos halo-aromáticos

Los procesos comerciales existentes para la deshalogenación de PCBs en aceites tienen grandes limitaciones cuando se prueba en otra matriz, por ejemplo, suelos o sedimentos que contienen agua o están expuestos a oxígeno atmosférico. Ya que los procesos comerciales se basan en sodio metálico, no pueden usarse de una forma segura en materiales húmedos. Por lo que se han hecho investigaciones en la química de deshalogenación en lo referente a reacciones que toleran agua y pueden deshalogenar efectivamente el foco contaminante. Así, el Instituto de Investigaciones Franklin de Estados Unidos de Norteamérica encontró un nuevo reactivo de deshalogenación, el NaPEG, para una posible deshalogenación in situ de PCBs en suelos. El NaPEG se forma por la reacción de sodio o su sal de hidróxido con un poliglicol o un monoalquil éter poliglicol en presencia de oxígeno (Kornel, 1989).

Se hicieron varias pruebas a este compuesto para la deshalogenación de PCBs en soluciones y suelos. Inicialmente se obtuvieron resultados positivos concernientes a la estabilidad del oxígeno y a la efectividad de deshalogenación con estos reactivos NaPEG in situ. Sin embargo, estudios de campo revelaron una gran susceptibilidad a la desactivación del agua (Kornel, 1989).

General Electric Co. y otras compañías han desarrollado otros reactivos que se basan en el polietilenglicol para deshalogenación; todos ellos emplean polietilenglicoles alcalinos (APEGs) como especies reactivas. Inicialmente, su aplicación se enfocó a los compuestos cloroaromáticos, en hidrocarburos o en aceites no polares. En los últimos cuatro años se hicieron investigaciones para la deshalogenación in situ de compuestos haloaromáticos en matrices complejas.

2.6.4 Compuestos APEG

El origen de los compuestos APEG como agentes de deshalogenación surgen con los trabajos de Starks, que en 1971 introduce el término "catálisis en transferencia de fase". Este término describe el proceso de reacciones heterogéneas que involucran dos fases en solución,

llamadas fase acuosa y fase orgánica. La reacción se inicia y se mantiene con cantidades pequeñas de material catalítico adecuado. Estos catalizadores permiten la transferencia de la sustancia para su deshalogenación.

Originalmente, las investigaciones se centraron en el intercambio de aniones tales como CN^- o OH^- de una fase acuosa para substituir halógenos (Cl, Br) en compuestos alifáticos que residan en la fase orgánica. En un principio, el catalizador fué el amonio tetraalquílico. Sin embargo, Regen, 1979 ha desarrollado el proceso formulando un sistema catalítico trifásico empleando un catalizador de fase sólida en la interfase acuosa-orgánica. Lemkuhl et al., en 1977 emplearon los éteres dialquílicos de polietilenglicol de cadena abierta complejados con sales metálicas alcalinas como agentes de transferencia de fase.

Kimura y Regen descubrieron en 1982 el efecto extraordinario de los glicolatos de polietileno en las reacciones de deshidrogenación y deshalogenación de dos fases, empleando compuestos de alquibromo como reactivos. En un excelente artículo Brunelle y Singleton, 1983, trataron la dechloración de PCBs empleando hidróxido de potasio de etilenglicol (KPEG) descubriendo que los PEGs y los éteres monoalquílicos de polietilenglicol (PEGMs) no actúan solamente como catalizadores de transferencia de fase, sino también son nucleófilos funcionales en condiciones alcalinas (Kornel, 1989).

En un artículo reciente, Kornell y Rogers (1985) evaluaron la eficiencia de la deshalogenación de los reactivos APEG considerando el efecto de dilución en agua y en solventes. Los efectos del agua y de otros diluyentes pueden jugar un papel importante para la aplicación in situ de estos reactivos.

Los reactivos APEG se han aplicado en sistemas de descontaminación de suelos in situ y en suspensión. El método in situ es esencialmente una aplicación directa a una solución agua-reactivo APEG al área contaminada, calentar el área con radiofrecuencia (RF) y otras técnicas mientras contengan compuestos volátiles, entonces se procede a descontaminar el área. El método de suspensión, que pudo nombrarse método in situ requiere la excavación de los suelos contaminados, colocándolos en un sistema de reacción APEG móvil y descontaminándolos. El reactor se calienta por métodos convencionales y los compuestos volátiles se separan. Este sistema se diseñó por la Corporación de Investigación Garlson (Estados Unidos de Norteamérica) en 1987.

2.6.5 Técnicas innovativas de deshalogenación

Estas nuevas técnicas incluyen procesos catalíticos de baja temperatura y electroquímicos, están completamente dirigidos a la deshalogenación de PCBs y otros compuestos orgánicos halogenados.

Algunos estudios han tratado PCBs en aceites, como el aceite mineral. El proceso emplea un solvente orgánico especial que actúa como medio conductor, en éste el aceite contaminado con PCBs se mezcla con el medio conductor en una celda electroquímica. Una corriente de bajo voltaje (5 a 15 V) se lleva a través de la mezcla a temperaturas de la ambiente a 95°C (203°F). El flujo de corriente causa la dechloración de los PCBs y los transforma en bifenilos substituídos y sales cloradas.

La reacción se lleva a cabo rápidamente, es altamente específica a compuestos orgánicos halogenados y procede a los límites de detección de los PCBs en compuestos orgánicos (Massey y Walsh, 1985).

Un proyecto reciente de dechloración catalítica se ha descrito por Chu y Vick de la Corporación Unión Carbide, 1985. Este proceso catalítico, emplea un catalizador de níquel y pretende deshalogenar PCBs con eficiencias cercanas al 100%. En un primer paso, el PCB puro o en solución en aceites se mezcla con formamida dimetílica e isopropanol, se adiciona zinc metálico y el catalizador de níquel para que se produzca la reacción. El producto dechlorado es el bifenilo con trazas de cloro y diclorobifenilo, el cual si se deja en contacto con el catalizador también sufre la dechloración a bifenilo, el otro producto formado es una solución de haluro metálico concentrada.

Las ventajas de este proceso son similares a las anteriores, el proceso puede ser móvil y recicla el aceite transformado. Una ventaja adicional de este método es la capacidad para deshalogenar fluidos de PCB puros con costos más bajos que los tratamientos con sodio. Se pretende que el catalizador de níquel sea costeable y reciclable, ya que el zinc se consume por la reacción formando cloruro de zinc.

2.6.6 Deshalogenación de los compuestos halo-alifáticos

No existe mucha información disponible al respecto. Sin embargo, se ha tomado en cuenta la presencia de los solventes alifáticos halogenados en el agua subterránea y en el agua potable. En estos casos, el proceso general es tratar los suministros de agua para una remoción de los compuestos químicos problema. Algunas industrias, como la de limpieza en seco y desengrasado comercial tienen problemas similares en la disposición de concentrados y de los fondos de destilación que contienen mezclas de aceites, sedimentos y solventes halogenados (Massey y Walsh, 1985).

En 1975, se patentó la destrucción catalítica de los compuestos orgánicos bromados, que es aplicable a la debromación de los compuestos aromáticos y alifáticos halogenados. El proceso requiere de temperaturas elevadas y de gas hidrógeno para la formación de ácido bromhídrico (HBr) que es un compuesto útil. Se presentan algunos problemas cuando los compuestos de bromo están presentes en los residuos aceitosos, ya que el catalizador se llena de impurezas.

Uno de los primeros métodos para la deshalogenación, fué el uso del hidróxido de potasio etanólico; otra técnica para compuestos alifáticos es el empleo de zinc metálico para efectuar la deshidrogenación y deshalogenación (Fieser y Fieser, 1967).

2.6.7 Conclusiones

La deshalogenación química es una alternativa viable para la destrucción de los compuestos orgánicos halogenados que son tóxicos peligrosos.

Existen varios procesos de deshalogenación a nivel comercial y de laboratorio de compuestos aromáticos halogenados puros contenidos en una matriz simple. Los procesos

de PCBs son buenos ejemplos de ésto, lo que no se tiene disponible son los datos de la relación costo/efectividad, los métodos para la descontaminación de los compuestos halogenados peligrosos en trazas en matrices complejas.

Los compuestos orgánicos halogenados están presentes en suelos, agua dulce y salada, sedimentos y acuíferos. Esta área de deshalogenación química será de gran importancia en el futuro.

2.7 OZONACION

2.7.1. Generalidades

El ozono es un gas inestable, de olor picante. Es un isótopo del oxígeno en el cual, tres átomos de oxígeno se combinan para formar una molécula de ozono (O₃). Debido a su inestabilidad se genera en el lugar donde va a utilizarse. El aparato generador de ozono es comúnmente un electrodo de descarga, en el que para evitar la corrosión se pasa aire a su interior por medio de un proceso de secado. El generador consta de dos platos o de un conductor y un tubo con un potencial eléctrico de 15,000 a 20,000 volts. El oxígeno en el aire se disocia por el impacto de electrones provenientes del electrodo de descarga. El oxígeno atómico se combina con oxígeno atmosférico para formar ozono de acuerdo a la siguiente reacción:



Aproximadamente del 0.5 al 1.0 por ciento en volumen del aire será ozono. La mezcla aire-ozono resultante se difunde en agua para su desinfección.

El ozono se utiliza ampliamente en Europa, en el tratamiento de agua potable y se ha ido incrementando en los Estados Unidos de Norteamérica. Es un oxidante poderoso, más que el ácido hipocloroso. Se ha reportado que es más efectivo que el cloro en la destrucción de virus y quistes (David M.L, y Cornwell D.A. 1991).

2.7.2. Aplicaciones del ozono al agua residual y aire

El ozono se ha utilizado por más de 80 años para la desinfección del agua potable municipal. También se utilizan sistemas de ozono con luz UV y/o carbón para impedir la formación de trihalometanos (THM) y la remoción de los compuestos orgánicos halogenados para agua potable.

El potencial de oxidación del ozono es la capacidad de reaccionar rápidamente con un gran número de compuestos orgánicos y el que puede destruir bacterias y virus. Las fuerzas oxidantes relativas del ozono, ácido hipocloroso y cloro son 2.07, 1.50 y 1.40 V, respectivamente. Estos oxidantes se utilizan para tratar contaminantes peligrosos orgánicos e inorgánicos (Novak, 1989).

El ozono puede aplicarse directamente a una corriente de gas (oxidación seca) si se emplea una mezcla suficiente de ozono con las moléculas aromáticas y se tiene un tiempo de reacción de más de 5 seg. Los sistemas de oxidación húmeda emplean combinaciones de ozono con sistemas limpiadores, utilizando un pH controlado (ácido y/o base) para remover una variedad de aromas de los compuestos orgánicos. El sistema de control de olor de ozono, se ha empleado principalmente para tratar ácido sulfúrico y mercaptanos de las plantas industriales y municipales.

Se utiliza equipo de monitoreo y control para identificar la presencia de ozono en el gas tratado o se ajusta automáticamente el consumo de ozono al sistema. Muchos sistemas emplean calor, una cámara catalítica o carbón como tratamiento final del gas para asegurar que no se descarga ozono al ambiente (Novak, 1989).

2.7.3 Aplicaciones industriales y a residuos peligrosos

Las categorías de residuos industriales que en muchas ocasiones son peligrosos a los que se aplica el tratamiento con ozono son: (Novak, 1980)

Acuicultura	Compuestos químicos orgánicos
Cervecerías	Pintura y barnices
Torres de enfriamiento	Refinerías de petróleo
Cianuros y cianatos	Productos farmacéuticos
Electro galvanizado	Fenoles
Alimentos y productos semejantes	Fotoprocésado
Hospitales	Plásticos y resinas
Manufacturas inorgánicas	Pulpa y papel
Hierro y acero	Jabones y detergentes
Curtiduría de cuero	Textiles
Minería	

2.7.4 Reacciones orgánicas e inorgánicas

Algunos tratamientos de oxidación química que emplean ozono son aquéllos para la descomposición de cianuro, fenol, ácidos orgánicos, cresol, xilol, aldehídos, mercaptanos, ácido sulfhídrico, nitruro, hierro y manganeso.

Es factible una oxidación completa de contaminantes orgánicos a nitrógeno y bióxido de carbono gaseoso con algunos compuestos si se emplean tiempos de reacción y dosis de ozono adecuados. Sin embargo, la mayor parte de los compuestos forman intermediarios que compiten por el ozono. Por consiguiente, la cinética química de varios compuestos afecta la velocidad de oxidación. Debido a la complejidad de los residuos químicos peligrosos, se deben realizar pruebas de factibilidad de laboratorio y/o estudios en planta piloto antes de diseñar un sistema de oxidación de ozono (Novak, 1989).

Se ha utilizado la radiación UV para desintoxicar aguas industriales con residuos orgánicos que contengan compuestos aromáticos y alifáticos policlorados, aminas alifáticas,

cetonas y alcoholes. Se demostró que se tiene más de un 99% de desintoxicación aparente en tres pesticidas, DDT, PCP y Maratión, empleando ozono y radiación UV (USEPA, 1985).

La descomposición de ozono acuoso origina un radical hidroxilo que reacciona con sustancias orgánicas e inorgánicas disueltas. Este concepto, se usa para predecir velocidades de reacción y las sendas de las reacciones del ozono para sistemas bien definidos (Stahelin y Hoigne, 1985).

El ozono reacciona rápidamente con compuestos inorgánicos oxidables, como ion ferroso, ácido sulfhídrico, yoduro y los iones nitrito. Algunos compuestos inorgánicos reaccionan en condiciones modificadas (ajustes en el pH) o a velocidades más bajas (manganeso). Teóricamente se requiere 0.4 y 2.2 mg O₃ para reaccionar con 1.0 mg de hierro y manganeso, respectivamente. Los sistemas diseñados para tratar estos materiales utilizan 0.9 y 5.0 mg O₃ por 1.0 mg de metal, respectivamente (Novak, 1989).

2.7.5 Equipo

Los generadores de ozono son en su generalidad ineficientes, debido a que la mayoría de la energía se pierde como calor, luz y sonido. La refrigeración ineficiente y el aire húmedo son perjudiciales para la generación de ozono y corrosivos para el equipo.

El aire de entrada se filtra y se seca al punto de rocío, por lo menos a -45 °C. El aire se filtra nuevamente a menos de una μm antes de que entre al generador de ozono (Novak, 1989).

2.7.6 Requerimientos de energía para la producción y concentración de ozono

Los requerimientos de energía se incrementan a medida que la concentración de ozono aumenta para su producción específica o cuando la concentración se mantiene constante y la producción de ozono se incrementa. Existen cambios en estas variables por alteraciones en el flujo de gas o por la potencia alimentada. La producción de ozono con oxígeno alimentado es aproximadamente dos veces mayor que para aire alimentado a la misma potencia y flujo. Se deben considerar los requerimientos de energía cuando se comparan los costos de operación. Se necesitan aproximadamente de 7.3 a 8.6 KWh/libra para generar ozono a partir de una alimentación de aire (David y Cornwell, 1991).

2.7.7 Inyección de ozono y sistemas mezcladores

La utilización del ozono o la eficiencia de transferencia se determina por un número de factores como las características del agua residual, la cinética, pH y la temperatura. Se obtienen altas eficiencias con reacciones de tipo "transferencia de masa", bajas relaciones gas-líquido (se recomiendan menores de 1), altas concentraciones de ozono y burbujas de menor tamaño; lo cual origina una mayor área superficial para cierto volumen de gas.

La técnica de inyección de ozono más común, es el uso de difusores de tipo poroso (de cerámica o acero inoxidable) en tanques con profundidad de 3 a 6 metros en flujo a contracorriente. Los inyectoros tipo turbina proporcionan una transferencia de ozono más rápida debido a la gran turbulencia y generalmente requieren de tanques más pequeños (menos profundos) pero al mismo tiempo, mayor energía de operación.

También se han utilizado columnas empacadas, tubos venturi y equipos de orificio. Se emplean altas temperaturas, destructores catalíticos o combinaciones térmico-catalíticas de destructores de ozono para el tratamiento de los gases de salida que contengan exceso de ozono (Novak, 1989).

2.7.8 Consideraciones de seguridad

A altas concentraciones, el ozono es un gas tóxico. Debido a que se genera en el sitio y se utiliza inmediatamente, el suministro de ozono se puede detener por una interrupción de la corriente eléctrica.

La exposición a concentraciones de ozono en el intervalo de 1 a 75 ppm en volumen por un período de 10 min. se considera inofensivo. A este intervalo de concentración, la mayoría de la gente comienza a sentir irritaciones nasales lo que representa una advertencia antes de alcanzar los niveles tóxicos. En la mayoría de los sistemas de ozono se emplea equipo de monitoreo con alarmas (Novak, 1989).

2.7.9 Ventajas y desventajas

Algunas de las ventajas del uso del ozono incluyen:

- ° Generación en el sitio a partir de aire, se usa inmediatamente, no requiere de almacenamiento o manejo de oxidantes fuertes; se detiene la generación interrumpiendo la potencia y requiere de poco mantenimiento.

- ° Es un oxidante muy fuerte, reacciona con una gran variedad de compuestos orgánicos, también lo hace con compuestos inorgánicos incluyendo metales; no forma compuestos orgánicos clorados, los remanentes reaccionan con componentes o se convierten en oxígeno; se necesita de un tiempo de reacción corto si la mezcla es adecuada, las dosis son menores en comparación con otros oxidantes; hace a algunos compuestos orgánicos más biodegradables.

- ° Se requiere de condiciones de temperatura y pH menos críticas que otros oxidantes; los efluentes tratados son normalmente ricos en oxígeno.

Algunas desventajas de la utilización de ozono son:

- ° Tiene un elevado costo de capital en comparación con otros sistemas oxidantes; el costo de operación depende de los costos de la electricidad.

° No degrada los compuestos orgánicos clorados de bajo peso molecular, el gas de salida debe recibir un tratamiento si tiene ozono presente.

° Esencialmente no existen oxidantes remanentes.

2.7.10 Consideraciones de diseño

Los generadores de ozono y las tuberías de salida normalmente se construyen de acero inoxidable, aún cuando algunas partes se pueden hacer de PVC si sólo se utiliza un sistema de alimentación de aire. Los dieléctricos generalmente se usan de un vidrio especial y los electrodos pueden ser de acero inoxidable o de una aleación especial de aluminio. Los sellos se deben hacer de teflón, etileno-propileno o de hule silicón. Los tanques de reacción se construyen de acero inoxidable, concreto, fibra de vidrio o PVC. Algunos materiales específicos que se deben evitar son el hule natural, PVC (tipo I), cobre, latón, bronce y acero galvanizado.

Los siguientes criterios de diseño incrementan la producción del generador de ozono

- Un gas de entrada muy seco, con un punto de rocío de -45°C .
- Baja temperatura del gas de entrada. Menor de 4°C .
- Suficiente flujo de agua de enfriamiento, 2 litros/gramo de ozono a 16°C o más baja.
- Un material con una constante dieléctrica alta y de espesor de pared mínima.
- Una relación crítica con amplio intervalo de descarga para las presiones.
- Alto voltaje y frecuencia.

2.7.11 Monitoreo y control

El equipo de monitoreo se utiliza para proporcionar información relacionada con la eficiencia y confiabilidad.

Se incluyen potenciómetros, medidores de concentración de ozono para la corriente de gas y monitores para el flujo de agua de enfriamiento, la temperatura de entrada y el punto de rocío. El equipo de control se utiliza para ajustar o suspender el sistema de ozono y así asegurar la protección de los generadores, el ambiente y de los operadores de la planta (Novak, 1989).

2.7.12 Efectos ambientales

Aire

Todos los sistemas de ozono incluyen algunos tipos de equipo de destrucción de ozono, esto para impedir que el exceso de ozono entre al ambiente. Los sistemas de aire diseñados por control de olor deben proveer de ozono suficiente para reaccionar con el

contaminante, así como también mezclas turbulentas y un tiempo de reacción adecuado. No es práctico adicionar continuamente mezclas estequiométricas de ozono provocando ozono libre y/o gas de salida con halógeno.

El equipo de control y de monitoreo se emplea para verificar la salida del gas. Las descargas excesivas de ozono al ambiente son corrosivas para los componentes eléctricos y para ciertos metales, así como es perjudicial para el follaje.

Agua y residuos

El ozono reaccionará con casi todos los materiales oxidables en un sistema acuoso. Por lo tanto, se inyecta una leve sobredosis de ozono a sistemas acuosos para provocar una cantidad residual de ozono. Si se adiciona un exceso de ozono se revierte el proceso a oxígeno en un período de tiempo relativamente corto.

2.7.13 Evaluación económica.

Es difícil obtener los costos capitales específicos debido a la naturaleza competitiva de las industrias. Los costos capitales pueden variar hasta un 50%, dependiendo de las especificaciones del generador de ozono.

Los factores principales que deben evaluarse incluyen la producción máxima de ozono a una concentración específica, la producción variable de ozono a una concentración específica, equipo auxiliar (por ejemplo, tanques de reacción), instrumentación de monitoreo y control, piezas de repuesto, costos de instalación, costos del arranque y las garantías de funcionamiento.

Los costos de operación de generación de ozono dependen primordialmente de los costos de energía eléctrica. Otros factores que afectan estos costos incluyen la demanda de energía eléctrica para secadores, ventiladores y compresores y los tipos de inyectores utilizados. El consumo de potencia está en el intervalo de 6.8 a 11.8 KW h/lb (15 a 26 KWh/g) para un sistema de alimentación de aire a 1.5% O₃ en peso incluyendo la preparación de aire y la inyección de ozono.

Se reducen los costos de energía aproximadamente un 50% con alta frecuencia (2000 KHz) y alimentación de oxígeno (Novak, 1989).

2.8 ESTABILIZACION / SOLIDIFICACION

En el manejo de residuos peligrosos, la solidificación/ estabilización es un término normalmente utilizado para designar una tecnología que emplea aditivos para reducir la movilidad de los contaminantes, haciendo así al residuo aceptable a los requerimientos actuales de disposición en el suelo (Wiles, 1989).

La solidificación y estabilización son procesos de tratamiento designados para mejorar el manejo de residuos y las características físicas, disminuir el área superficial a través de la

cual los contaminantes se pueden transferir o infiltrar, limitar la solubilidad o desintoxicar los constituyentes peligrosos (Wiles, 1989).

En la solidificación, estos resultados se obtienen primordialmente por la producción de un bloque monolítico de residuo tratado con una integridad estructural muy alta. La estabilización describe procesos que limitan la solubilidad o desintoxican el contaminante; las características físicas pueden o no mejorarse o modificarse. El término fijación se usa para proponer estabilización o solidificación. La encapsulación superficial se define como una técnica para separar el residuo con una chaqueta o membrana de material impermeable que se coloca entre el residuo y el ambiente (Malone y Jones, 1982).

Para un entendimiento más claro de la tecnología es necesario conocer los términos que se emplean. A continuación se dan algunas definiciones: (Wiles, 1989).

Solidificación: Es un proceso en que ciertos materiales se adicionan al residuo para generar un sólido. Puede o no presentar enlaces químicos entre el contaminante tóxico y el aditivo.

Estabilización: La estabilización se refiere a un proceso por el que un residuo se convierte a una forma químicamente más estable. El término comprende la solidificación y el uso de una reacción química para transformar el componente tóxico a nuevos componentes o sustancias no tóxicas. Los procesos biológicos no están considerados.

Fijación química: La fijación química denota la transformación de contaminantes tóxicos a nuevas formas no tóxicas.

El término ha sido mal empleado para describir los procesos que no involucran enlaces químicos del contaminante al aglutinante.

Encapsulación: La encapsulación es un proceso que comprende el recubrimiento total o cercamiento de una partícula tóxica o un aglomerado de residuos con una cierta sustancia (el aditivo o el aglutinante). La microencapsulación se refiere al encierro de partículas individuales. La macroencapsulación a la contención en una recubierta de una aglomeración de partículas residuales o materiales microencapsulados.

2.8.1 Clasificación de los procesos estabilización/solidificación

Los sistemas de solidificación/estabilización o fijación actuales pueden agruparse en las siguientes clases de procesos: (Poon et al. 1983).

- 1) Solidificación por medio de adición de cemento.
- 2) Solidificación por medio de adición de cal u otros materiales puzolánicos.
- 3) Fijación de residuos en materiales termoplásticos como betún, parafinas o polietileno .
- 4) Micro-encapsulación.
- 5) Macro-encapsulación de residuos en una cubierta inerte.

Los primeros dos métodos son comúnmente empleados para una gran mayoría de residuos inorgánicos. Los siguientes están reservados para residuos radioactivos o aquéllos con un alto contenido orgánico.

2.8.1.1 Procesos basados en cementación

Las técnicas basadas en cementación generalmente utilizan Cemento Portland (CP) con aditivos para mejorar las características físicas y reducir el lixiviado proveniente del residuo solidificado resultante (World Bank Technical Paper Number 93, 1989).

Los residuos peligrosos se mezclan en una suspensión con agua y polvo de cemento anhidro. El mecanismo de estabilización es la formación de productos de hidratación a partir de compuestos de silicato y agua, produciéndose un gel de silicato de calcio hidratado que va creciendo y forma la matriz de cemento compuesta de fibras de silicato entrelazadas y productos de hidratación.

Algunos compuestos pueden interferir con los procesos de solidificación (USEPA, 1981), como las sales solubles de manganeso, estaño, cobre y plomo, pueden incrementar los tiempos de fraguado y reducir de una forma considerable las fuerzas físicas. Impurezas como la materia orgánica, sedimentos y algunas arcillas pueden ocasionar un retraso considerable en el fraguado.

Las variaciones en el proceso pueden afectar o mejorar las características físicas químicas del residuo. Por ejemplo, aún cuando el agua es esencial para la hidratación y fraguado del cemento, un excedente de ella dificultará su unión. Para líquidos y suspensiones residuales, se adicionan agentes aglutinantes, generalmente cenizas finas para proporcionar una consistencia conveniente para la adición del cemento (World Bank Technical Paper Numer 93, 1989). Estos mecanismos de aglutinamiento se explican más adelante.

Un problema frecuente se presenta con los residuos ácidos, ya que siendo el cemento alcalino, limpiará la acidez libre antes de cambiar el pH a 11; por consiguiente, la adición del Cemento Portland a dichos residuos es inútil debiéndose agregar cal o cenizas finas para espesar su residuo e incrementar su pH superior a 7. Se requiere generalmente un mínimo aproximado del 10% de cemento sobre una base peso/peso para producir la fuerza mecánica necesaria.

Los minerales arcillosos, como la bentonita con su capacidad de intercambio catiónico y gran superficie específica, reaccionará con compuestos orgánicos; por esta razón se han utilizado para aumentar la extensión de residuos apropiados para la fijación de residuos inorgánicos que contienen más del 5% de compuestos orgánicos (World Bank Technical Paper, 1989).

El agente de sedimentado, generalmente el Cemento Portland reforzará la acción de gelatizado de la arcilla produciendo así un material físicamente estable que tiene la habilidad de atrapar y unir los residuos contenidos. El material residual se transforma entonces en un sólido física y químicamente estable simulando un suelo que pretende ser substancialmente insoluble en agua (World Bank Technical Paper, 1989).

2.8.1.2 Procesos basados en cal

La cal y los materiales puzolánicos en combinación producen matrices cementosas que atrapan al residuo física y químicamente.

Las puzolanas se definen como materiales que no producen cementación por sí mismos, contienen constituyentes que en combinación con cal a temperatura normal y en presencia de agua forman compuestos insolubles estables (Lea, 1970).

Pueden utilizarse materiales naturales, incluyendo el polvo volcánico y las cenizas y las puzolanas artificiales como las arcillas quemadas, la lutita, mortero quemado y la ceniza fina (FA). Los materiales puzolánicos más empleados en los procesos de fijación química son las cenizas finas (fly ash) y el polvo del horno de cemento (Pojasek, 1979).

2.8.2 Caracterización de las tecnologías S/E

La tecnología de solidificación/estabilización puede caracterizarse por el aglutinante empleado, por el mecanismo de aglutinamiento o por el tipo de proceso (Wiles, 1989).

2.8.2.1 Aglutinantes

Los sistemas aglutinantes pueden colocarse en dos categorías generales: Inorgánicos y orgánicos. La mayoría de los sistemas aglutinantes inorgánicos en uso incluyen varias combinaciones de cementos hidráulicos, cal, materiales puzolánicos, sulfato de calcio (yeso) y silicatos. Los aglutinantes orgánicos más usados son: epoxy, poliésteres, asfalto, poliolefinas (principalmente polietileno y polietileno-polibutadieno) y urea-formaldehído. Se han utilizado combinaciones de sistemas orgánicos e inorgánicos; por ejemplo, tierras diatomáceas con cemento y poliestireno, poliuretano y cemento, geles poliméricos con silicato y cemento de cal (Telles y Lubowitz, 1984).

2.8.2.2 Mecanismos de aglutinamiento de los contaminantes.

Los sistemas de solidificación/estabilización pueden clasificarse o identificarse por los mecanismos que envuelven los residuos o el tipo de reacción. Estos son: (Cullinane y Jones, 1986).

Sorción: La sorción involucra la adición de un sólido para separar un líquido en un residuo. Algunos ejemplos son: carbón activado, silicato de sodio anhidro, sulfato de calcio, arcilla y materiales similares. La mayoría de los procesos de sorción, remueven solamente el líquido sobre la superficie del sólido (similar a la absorción de agua en una esponja) y no reduce el potencial de lixiviado del contaminante. La sorción se ha usado para remover los líquidos del residuo para satisfacer los requerimientos de no-líquidos en un relleno sanitario. Sin embargo, por las estipulaciones de las Enmiendas de los Residuos Sólidos y Peligrosos de Estados Unidos de Norteamérica (HSWA), el uso de sorbentes que sólo absorben los

líquidos no estará permitido por mucho tiempo, aún cuando algunos solventes seleccionados pueden utilizarse para mejorar el funcionamiento de los procesos de solidificación y estabilización.

Reacciones puzolánicas: Este proceso utiliza una ceniza de sílica muy fina, no cristalina y el calcio en cal para producir una cementación de baja resistencia. El principal mecanismo de contención es la trampa física del contaminante en la unión de la matriz concreto-material puzolánico. El agua se remueve en la hidratación del concreto cal-material puzolánico. Algunas características de los procesos de ceniza fina puzolánica-cal son:

- Se requiere que el residuo se mezcle con ceniza muy fina reactiva (u otro material puzolánico) hasta tener una consistencia pastosa. También se necesita agua libre para las reacciones.

- La cal se adiciona a la mezcla residuo-ceniza. Generalmente se requiere de 20 a 30% de cal para obtener una resistencia aceptable, pero ésta varía con el tipo de ceniza utilizada.

- La unión depende de la formación de silicato de calcio y de los hidratos de aluminato.

- Una interpretación de las reacciones puzolánicas principales se deben a la formación de nuevos compuestos hidratados, llamados silicatos tricálcicos hidratados como en la hidratación del cemento (World Bank Technical Paper no. 93).

- El sistema es altamente alcalino. Con ciertos residuos puede causar liberación de gas o lixiviados indeseables.

- Un exceso de agua es tan indeseable como en los procesos basados en cemento (World Bank Technical Paper, 1989).

- Materiales como el borato de sodio, carbohidratos y dicromato de potasio pueden interferir químicamente con las reacciones de enlace. Los aceites y las grasas pueden interferir físicamente para reducir el contenido de contaminante.

- Sin aditivos especiales o pretratamiento de residuos, los residuos peligrosos tratados con la mezcla cal-ceniza probablemente se clasifiquen nuevamente como peligrosos de acuerdo al procedimiento para caracterizar a un lixiviado por su toxicidad (TCLP) de la USEPA.

- El sistema es relativamente económico.

- Los compuestos de unión de ceniza-cal y residuo probablemente no sean tan durables o no sea un control de lixiviado contaminante como lo son los compuestos de cemento Portland.

Reacciones material puzolánico-cemento Portland: En estos procesos el cemento portland se combina con ceniza muy fina o con otros materiales puzolánicos para producir

una matriz de concreto y residuo de relativa alta resistencia. Como primer paso, el contenido residual se lleva a una trampa de partículas residuales. Se pueden adicionar silicatos solubles para auxiliar el proceso y ayudar a la retención de metales a través de la formación de geles de silicato. El agua se remueve en la hidratación del cemento Portland. Como variaciones de esta tecnología se pueden utilizar yeso o cemento aluminoso con o sin cemento Portland. Algunas características de este proceso son:

1.- Los productos puzolánicos adicionados al cemento Portland reaccionan con hidróxido de calcio libre para aumentar la resistencia química de los productos solidificados.

2.- Existen varios tipos de cemento Portland que se pueden seleccionar para una reacción específica. El cemento Portland tipo I ha sido el más utilizado.

3.- Se han adicionado una gran variedad de materiales (por ejemplo, silicato soluble, geles de sílica hidratadas y arcillas) para incrementar o cambiar el funcionamiento deseado. En algunos casos, se requiere el uso de sorbentes selectivos para así poder ayudar a que el contaminante quede atrapado en la matriz sólida. Muchos de los aditivos se consideran patentes del vendedor. Sin embargo, algunos de los aditivos más comunes y sus funciones se describen a continuación.

a) Silicatos solubles, como el silicato de sodio o el silicato de potasio. Estos agentes generalmente se colocan instantáneamente al cemento Portland, lo que produce un concreto de baja resistencia. Este tipo de materiales ayudan para la reducción de interferencia proveniente de los iones metálicos contenidos en la solución residual.

b) Arcillas seleccionadas especialmente para absorber líquido y enlazar aniones o cationes específicos.

c) Emulsificantes y surfactantes que permiten la incorporación de líquidos orgánicos inmiscibles.

d) Adsorbentes patentados que enlazan residuos específicos selectivamente. Este tipo de materiales incluyen carbón, silicatos, materiales zeolíticos, así como sorbentes celulósicos; estos tienen constituyentes tóxicos y se encapsulan con el residuo.

e) Cal (CaO), se puede emplear para aumentar el pH y la temperatura de reacción y para mejorar las características de fijación

4.- Los procesos basados en el cemento son más versátiles que los procesos con ceniza-cal, se pueden formular para una resistencia excepcional y además retiene efectivamente contaminantes específicos.

5.- Ciertos componentes residuales pueden interferir con la fijación y estabilidad de los procesos que se basan en cemento. Estos materiales abarcan los boratos, sulfato de calcio, fenol, aceites y grasas. Los ácidos pueden reaccionar con el concreto y destruir la matriz después de su fijación, lo cual induce la liberación de contaminantes al ambiente.

Microencapsulación termoplástica. Los materiales termoplásticos son plásticos orgánicos capaces de ablandarse y endurecerse reversiblemente bajo calentamiento y enfriamiento. Estos materiales son polímeros orgánicos lineales con algunas uniones cruzadas o son solubles en solventes orgánicos. Los materiales termoplásticos incluyen asfalto, betún, polietileno polipropileno y nylon. Los materiales más utilizados son el asfalto y el betún. Este proceso mezcla residuos particulares con asfalto fundido o materiales similares. La trampa física es el mecanismo de contención principal para líquidos y sólidos. A continuación se describe este proceso: (Wiles, 1989).

El residuo se seca y se mezcla con un material plástico caliente, como asfalto, polietileno o cera.

El proceso es efectivo para algunos materiales solubles y tóxicos que no se tratan fácilmente con otros procesos.

La compatibilidad del residuo con el enlazante plástico es más importante que en otros procesos debido a que algunas mezclas de reductores y oxidantes son potencialmente reactivos a altas temperaturas. Por ejemplo, las grasas pueden suavizar el asfalto, el xileno y el tolueno se dispersan en él. Los procesos termoplásticos son sensibles a altas concentraciones de sal.

El residuo puede requerir de un pretratamiento más amplio para algunos procesos termoplásticos que para los procesos combinados cementación-material puzolánico. Sin embargo, la contención del contaminante puede mejorarse para algún residuo compatible específico.

El proceso es más complicado (es decir, requiere de altas temperaturas, equipo especializado) que para los materiales puzolánicos y las mezclas cemento Portland-material puzolánico y por lo tanto más caros.

Macroencapsulación. Este proceso separa un gran volumen de residuos con una cubierta de cualquier material aceptable. Se están realizando estudios sobre procesos de macroencapsulación más sofisticados y más efectivos que emplean polietileno y resinas similares.

Aún cuando la macroencapsulación no ha sido ampliamente utilizada, excepto para el empaque, se considera para dar una idea de su potencial de ayuda para eliminar los problemas de retención de contaminantes que pueden ocurrir con otros procesos. La aproximación involucra el uso de un proceso generalmente aplicable de estabilización/solidificación (por ejemplo, material puzolánico, ceniza-cal, y mezcla de cemento-material puzolánico) para microencapsular el contaminante, para compensar la separación del contaminante incompleto y éste continúa con una macroencapsulación de la matriz que contiene al contaminante.

Se pueden emplear tres métodos para la macroencapsulación por el proceso de fusión de resina (Lubowitz y Wiles, 1981): (1) microencapsulación de residuos particulares con polibutadieno y su subsecuente macroencapsulación de la matriz con el polietileno de alta densidad, (2) el uso de agentes cementosos de bajo costo para formar un bloque de residuo

fusionado dentro de la envoltura del polietileno de alta densidad y (3) el uso de una matriz de resina termocolada de fibra de vidrio como un sustrato para la envoltura de polietileno de alta densidad.

En el primer método, el 1,2-polibutadieno se mezcla con el residuo particular, después de la recuperación del solvente, de este modo se produce un residuo particular de flujo libre, seco y revestido de resina. Un proceso adicional involucra la formación de un bloque de la mezcla residuo polibutadieno por la aplicación de calor moderado y presión en un molde. El módulo encapsulado final se produce por fusión de una envoltura de 1/4 de pulgada de espesor de polietileno de alta densidad sobre el bloque.

El segundo método involucra el uso de materiales puzolánicos de bajo costo o de cemento Portland-material puzolánico para formar el bloque de residuo sobre el cual se fusiona la envoltura de polietileno de alta densidad.

Esta modificación permite la oportunidad de procesar lodos sin tener que formar partículas secas y tratar el número limitado de residuos que no son compatibles o que no se aglomeran con polibutadieno.

El tercer método emplea una matriz de resina termocolada de fibra de vidrio como sustrato para la envoltura de polietileno de alta densidad. El polvo de este polietileno se funde sobre la fibra de vidrio; ésto produce depósitos resistentes que contienen al residuo peligroso. Los recipientes se sellan con fibra de vidrio adicional (para la tapa) y el polietileno de alta densidad.

El equipo y los procesos para los métodos 1 y 2 ya se han demostrado en residuos radioactivos de bajo nivel. Aunque se pueden aplicar a otro tipo de residuos. El costo de este proceso de macroencapsulación del tipo fusión de resina, variará dependiendo del material utilizado y del grado de pretratamiento del residuo requerido. Las ventajas del funcionamiento sobre el proceso de estabilización/ solidificación con material puzolánico, cemento-material puzolánico y otros similares se pueden verificar en el incremento de las relaciones de volumen de residuo a los aglutinantes y en la mejora de la contención del contaminante.

2.8.3 Ventajas y desventajas

Las ventajas y desventajas de la estabilización/solidificación varían con el proceso, los aglutinantes, el residuo, las condiciones del sitio y otros factores. Como un ejemplo, los procesos que utilizan reacciones de tipo cementación-material puzolánico son relativamente bajos en costo y fáciles de usar. Sin embargo, estos procesos incrementarán el volumen total que se debe manejar, en algunos casos el volumen incrementado puede llegar hasta 2 veces el volumen inicial. En el caso de encapsulación con materiales poliméricos la variación de volumen puede ser muy pequeña. Las condiciones específicas deben considerarse cuidadosamente (Wiles, 1989).

2.8.4 Aplicaciones del proceso

Estos procesos se han aplicado a una gran variedad de residuos incluyendo residuos de acabado de metal, galvanoplastía, desechos de minas, lodos de efluentes de tratamientos; lodos, sedimentos y suelos ácidos o que contienen metales pesados; cenizas de incineración, lodos de la producción de alimentos y residuos de las emisiones de gas, suelos contaminados con residuos radioactivos, residuos que contienen compuestos orgánicos y en el tratamiento de suelos contaminados con policloruros de bifenilo. Los procesos de cementación son más propicios para residuos inorgánicos, especialmente aquellos que contienen cationes. Los residuos orgánicos y los residuos inorgánicos aniónicos son más apropiados para los procesos de encapsulación orgánica (World Bank Technical Paper, 1989).

2.8.5 Tipos de proceso.

Existen varios esquemas de procesos de solidificación/ estabilización, algunos de ellos son: (Wiles, 1989).

- Procesos en tambor: En este proceso, los aglutinantes se adicionan al residuo contenido en un tambor o en otro contenedor. Después del mezclado y la fijación, la matriz aglutinante-residuo se dispone normalmente en el tambor.
- Procesos en planta: El proceso en planta se refiere a una planta y/o un proceso específicamente diseñado para la solidificación y estabilización de un material residual de gran volumen. El proceso puede conducirse en el interior de una planta para manejar el residuo en una operación industrial interna o se puede hacer el diseño específico de una planta y se puede operar para solidificar y estabilizar residuos de fuentes externas.
- Procesos en planta móvil: El proceso en una planta móvil se refiere al proceso de solidificación/estabilización y al equipo que sea móvil o se pueda transportar de un sitio a otro fácilmente.
- Procesos in situ: La adición directa de aglutinantes a una laguna o la inyección de materiales solidificantes o estabilizantes a la subsuperficie del suelo para provocar la solidificación y estabilización del lodo contaminado y/o el suelo se somete a un proceso in situ. Este tipo de proceso se puede aplicar a la recuperación de suelos contaminados.

2.8.6 Evaluación del funcionamiento de la tecnología estabilización/ solidificación

La mayoría de los procesos utilizados para probar las propiedades físicas del residuo solidificado involucran pruebas normales para concreto, como son pruebas de tensión compresiva confinada y no confinada, de humedad y secado, pruebas de durabilidad de congelado y deshielado y procedimientos similares que permiten determinar la integridad y durabilidad estructural. Estos procedimientos parecen ser aplicables a las pruebas de productos residuales solidificados; sin embargo, el reglamento de producto-funcionamiento

y el criterio de aceptación para propiedades físicas aún no se ha establecido. Por lo tanto, es difícil predecir un producto de resultados de prueba aunque son posibles las comparaciones entre los diferentes procesos y los distintos aglutinantes.

2.8.7 Factores que afectan la selección y el funcionamiento de las tecnologías de estabilización/solidificación

Los factores que afectan la selección, diseño, implementación y funcionamiento de los procesos de solidificación/estabilización son: (Pojasek, 1979).

- Objetivos del tratamiento
- Características del residuo (químicas y físicas)
- Tipo y requerimientos del proceso
- Requerimientos del manejo de residuos de estabilización/solidificación
- Requerimientos de reglamentación
- Economía

Estos y otros factores específicos del sitio (por ejemplo, las condiciones de la localidad, clima, hidrología, etc.) se deben considerar cuidadosamente para asegurar un funcionamiento aceptable.

2.8.7.1 Objetivos del tratamiento.

En la evaluación y selección de las técnicas de estabilización/ solidificación, se deben considerar el objetivo del tratamiento del residuo y el criterio usado para evaluar el funcionamiento del proceso. Esta tecnología de tratamiento de residuos peligrosos tiene tres niveles.

El nivel I tiene como objetivo separar los líquidos libres del residuo y por lo tanto se puedan disponer en rellenos sanitarios. Se requiere más de la solidificación que de la sorción. Por consiguiente, si la solidificación no es aparente, el producto se puede sujetar a un exámen de compresión como prueba de que la solidificación se realizó.

Para el tratamiento del nivel II, el objetivo es convertir al residuo en aceptable para su disposición en la tierra. Esto quiere decir que el residuo no contiene líquidos libres. Por lo que el objetivo del tratamiento es separar estos líquidos libres y el criterio de aceptación es el mismo del nivel I.

En el nivel III, el objetivo es tratar al residuo para que se pueda clasificar como "no peligroso" y así hacer aceptable su disposición en las instalaciones de residuos no-peligrosos.

2.8.7.2 Características del residuo

Las características del residuo se encuentran entre los factores más importantes que afectan la solidificación y estabilización de residuos. Generalmente el residuo debe ser compatible y se debe basar solamente en la característica de toxicidad por su peligrosidad. Pequeñas cantidades de algunos compuestos pueden reducir seriamente las características

de resistencia y de contención de las mezclas residuo-aglutinante. Las impurezas pueden afectar la resistencia, durabilidad y permeabilidad del cemento Portland y de las mezclas de asfalto (Jones y Bricka, 1985).

Debido a que el cemento tiene un papel importante en las tecnologías de estabilización/solidificación pueden esperarse los mismos efectos. Aún cantidades muy pequeñas de algunos compuestos residuales actúan como aceleradores o retardadores y pueden causar un bajo rendimiento en los productos de estabilización/solidificación (World Bank Technical Paper No. 93, 1989).

Algunos compuestos orgánicos afectan las fuerzas de compresión y las características del lixiviado de las formulaciones de la tecnología de estabilización/solidificación con cal-ceniza. El ácido adípico afecta adversamente las fuerzas compresivas. El metanol, xileno y benceno actúan como retardadores, pero en menor grado. Estos compuestos incrementan las concentraciones de constituyentes tóxicos en el lixiviado de muestras solidificadas y estabilizadas (Wiles, 1989).

Ya que se ha concluido que existe una importante correlación entre los efectos de compuestos orgánicos en los sistemas puzolánicos cal-ceniza y en la hidratación del cemento Portland, la información concerniente a aditivos y a las interferencias en el uso del cemento Portland debe aplicarse a los sistemas de estabilización/solidificación que emplean reacciones puzolánicas. Aún así, algunos residuos orgánicos e inorgánicos contaminados con compuestos orgánicos son probablemente aceptables para la solidificación y estabilización empleando materiales puzolánicos. Se han tratado residuos como los lodos de talleres de laminado, electrogalvanizado o lodos aceitosos provenientes de refinerías de petróleo. Sin embargo, se puede esperar que los residuos orgánicos con los grupos funcionales hidroxilo o ácido carboxílico como los residuos biológicos, lodos de pinturas y algunos solventes, inhiban parcial o totalmente las reacciones basadas en cemento Portland o en materiales puzolánicos responsables de la solidificación (Wiles, 1989).

La tabla (2.8.1) lista compuestos químicos seleccionados que ejercen efectos adversos en los procesos que aplican cemento Portland o con materiales puzolánicos. Adicionalmente a los efectos químicos, la temperatura y las condiciones de humedad durante el mezclado son importantes. Temperaturas inferiores a 0°C causan un retardo en la fijación, mientras aquellas superiores a 30°C la aceleran. Temperaturas superiores a 66°C destruyen completamente la reacción. Una humedad alta, puede también acelerar la fijación. Una mezcla extensiva, especialmente después de la formación de la fase gelatinosa puede destruir los sólidos y provocar un producto de muy baja resistencia (Wiles, 1989).

Generalmente, los compuestos inorgánicos se solidifican y estabilizan más fácilmente que los compuestos orgánicos (Ver tabla 2.8.2). Además es más fácil dar un pretratamiento a la corriente residual para mejorar los compuestos inorgánicos duros de manejar. Tal parece que los compuestos orgánicos no presentan las reacciones químicas que formen compuestos orgánicos-inorgánicos o complejos que puedan enlazar químicamente los contaminantes orgánicos, así que éstos se retienen en las trampas físicas; en algunos casos pueden estar presentes en la fase gelatinosa del cemento (Walsh et. al., 1986).

Las características físicas del residuo son también muy importantes. El tamaño y la forma de la partícula en el residuo y la dureza del aglutinante desempeñan un papel

importante en el funcionamiento de los procesos de tratamiento. La viscosidad de las mezclas puede cambiar con el tamaño y la forma de la partícula y afectar el agua disponible para las reacciones. Para las mezclas producidas que originan la resistencia aceptable es importante una relación agua/aglutinante adecuada. Un sobremezclado o un submezclado puede afectar adversamente la resistencia del producto final o también obstruir la fijación inicial.

Un retardo en la fijación (fraguado) puede o no ser perjudicial. Si el fraguado se retarda al punto que la resistencia es inaceptable o la contensión del contaminante se extiende, resultará un producto de menor calidad que no funcionará satisfactoriamente. Sin embargo, si el retardo en el fraguado es muy pequeño, entonces no representa un problema importante. En esta situación, la economía y el programa del proceso se convierten en los factores determinantes.

2.8.7.3 Tipos y requerimientos del proceso

El tipo de proceso de S/E requerido (por ejemplo, en tambor, en planta, etc.) y las condiciones específicas del proceso (como pueden ser: modificaciones del residuo, tipos de mezclado, transportación, colocación y almacenamiento de los residuos tratados) son factores importantes que deben considerarse en la evaluación y selección de la tecnología de solidificación/estabilización. Es más fácil controlar y proporcionar una mezcla conveniente del aglutinante con la matriz del residuo en un tambor o proceso de planta que cuando se solidifica un pozo, remanzo o una laguna. También afectan la evaluación y selección de la tecnología los requerimientos del proceso especiales como el tratamiento para remover los agentes de interferencia, el uso de aglutinantes de fraguado térmico y de macroencapsulación.

El manejo del producto tratado (por ejemplo, su disposición en un relleno sanitario, almacenamiento, transporte etc.) es también importante en la selección de la tecnología de solidificación/estabilización (Dependiendo de los requerimientos de la reglamentación). Esto requiere que el material no sea peligroso. Asimismo, otros esquemas utilizados, como su colocación en tambores (plástico o metal) para el almacenamiento en bodegas o en minas subterráneas, inyección in situ en minas deben tomarse en cuenta.

2.8.8 Economía

El costo de solidificación y estabilización se considera bajo comparado con otras técnicas de tratamiento. Esto se debe a que la materia prima para este proceso es muy económica (por ejemplo, ceniza muy fina, cementos y cal); en la mayoría de estos procesos, los requerimientos son muy sencillos y el uso, así como el equipo que es fácilmente disponible en industrias de concreto y otras industrias de construcción. Los objetivos iniciales de este tratamiento se enfocaron a la necesidad de producir un residuo más manejable, en vez de tener un producto que cumpla los requerimientos de reglamentación más estrictos (Wiles, 1989).

No es posible dar costos exactos para solidificación y estabilización. Los costos finales dependerán de las condiciones específicas del sitio. Factores importantes que intervienen en los costos son los siguientes:

- Características del residuo. Las formas físicas y químicas características del residuo que se somete al tratamiento de estabilización/solidificación. Si se requiere pretratamiento para remover y/o alterar constituyentes de interferencia, los costos se incrementarán.
- Transporte. Los requerimientos de transporte de materias primas a plantas o sitios y el transporte de productos finales para su disposición afectarán también a los costos.
- Otros factores. Los requerimientos especiales de salud y seguridad, así como cualquier reglamentación especial. El aseguramiento de calidad y el control de calidad (QA/QC) y los costos analíticos asociados deben tomarse en cuenta para estimar los costos.

2.8.9 Conclusiones

El papel que tiene la tecnología de estabilización/solidificación en el manejo de residuos peligrosos depende en gran forma de las acciones reglamentarias, en su subsecuente interpretación legal y en la capacidad de la tecnología para cumplir con los criterios de funcionamiento que puedan desarrollarse posteriormente.

Debido a que las restricciones de rellenos sanitarios son más estrictas y se rechazan los residuos para su disposición en la tierra, esta tecnología puede ser una alternativa muy importante en orden de tratar al residuo y convertirlo en aceptable para este tipo de disposición. Una baja permeabilidad, menor cantidad de lixiviado y características similares, hacen a un residuo peligroso aceptable para su disposición en la tierra después de su estabilización.

2.9 INTERCAMBIO IONICO

2.9.1 Generalidades

El intercambio iónico (II) es un intercambio de iones reversible entre las fases líquida y sólida. Los iones sostenidos por fuerzas electrostáticas en grupos funcionales cargados en la superficie de un sólido insoluble se reemplazan por iones de carga similar en una solución. El intercambio iónico es estequiométrico, reversible y selectivo en la remoción de especies iónicas disueltas. Los materiales de intercambio iónico deben tener sitios ión-activos en toda su estructura, alto rendimiento, selectividad por las especies iónicas, capacidad de regeneración, estabilidad física y química y baja solubilidad (Wentz, 1989).

El intercambio iónico es muy útil en el tratamiento de los residuos peligrosos. Algunas aplicaciones comunes son, la desalación, la separación de amonio y el tratamiento de aguas residuales con metales pesados, donde por medio del proceso de intercambio iónico, los



iones de metales pesados se concentran en el regenerado gastado. El ablandamiento de agua por intercambio de iones sodio por calcio y magnesio es comúnmente practicado en el tratamiento de agua.

Los primeros intercambiadores iónicos fueron los aluminosilicatos de sodio inorgánicos llamados zeolitas. Estos materiales tienen estructuras relativamente abiertas con canales y cavidades interconectadas disponibles para movimiento iónico. La red tiene una carga eléctrica negativa balanceada por cationes que pueden reemplazarse por otros. Algunos aluminosilicatos también intercambian aniones.

Los intercambiadores iónicos sintéticos imparten mejores características dentro de las resinas que aquéllos ofrecidos por las zeolitas.

Las resinas orgánicas de intercambio iónico son las resinas sintéticas más importantes; generalmente, éstas son geles con una matriz de cadenas de hidrocarburos que tienen grupos iónicos capaces de intercambiarse. Las uniones cruzadas se llevan a cabo con enlaces carbón-carbón dando a la resina una buena estabilidad química, térmica y mecánica. La selectividad del ión puede controlarse con los grupos iónicos estables y fijos a la matriz. Las resinas sintéticas tienen capacidad de intercambio catiónico y aniónico. Las resinas orgánicas catiónicas tienen una alta capacidad de intercambio iónico y contienen grupos reactivos como sulfónicos, fenólicos y carboxílicos que pueden cargarse con cationes intercambiables. Las resinas de intercambio aniónicas tienen grupos ionizables como amonio cuaternario o grupos amino que pueden cargarse con aniones intercambiables.

La mayoría de los intercambiadores iónicos son polímeros sintéticos insolubles en agua. El intercambio iónico tiene una capacidad de intercambio limitada para almacenamiento de iones y eventualmente se satura. Entonces se lavan con una solución regeneradora, para reemplazar los iones indeseables acumulados y así el material intercambiable vuelve a tener una condición utilizable. Esta operación es un proceso cíclico, que involucra el intercambio iónico en servicio, lavado a contracorriente, regeneración y enjuague. Gran parte de las unidades de intercambio iónico contienen un lecho de resinas de intercambio iónico que se operan a flujo descendente. La unidad está en servicio para un predeterminado nivel de derrame, primero se lava con un flujo ascendente y entonces se regenera por una solución química de flujo descendente. El lecho resinoso se enjuaga con flujo descendente.

La solución alimentada a la columna de intercambiadores iónicos y la región de intercambio se moverá a través de la columna hasta agotamiento del lecho. Posteriormente, la columna se lava con agua a contracorriente para quitar los sólidos retenidos.

Durante el período de regeneración, la solución regeneradora fluye a través del lecho, desplazando iones indeseables y restaurando la resina a su condición original. Una corriente residual se generará durante esta fase y requerirá de disposición. En la operación de enjuagado el agua desplaza el remanente gastado en el lecho. Este efluente de agua se descarta mientras haya contaminación del regenerante.

Una consideración importante en la selección de cualquier proceso de intercambio iónico es el residuo creado por la regeneración del lecho de intercambio iónico. El residuo puede reutilizarse o puede presentar un problema de disposición, como el ácido gastado en

la regeneración de un intercambiador catiónico. Para un tratamiento apropiado de estos residuos, se debe determinar el flujo residual del paso de regeneración y la concentración de contaminantes.

La solución cáustica gastada en la regeneración de un intercambiador aniónico fuerte se puede utilizar para regenerar el intercambiador aniónico básico débil. Si los regenerantes gastados no pueden reutilizarse, deben tratarse para producir un efluente que no trastorne el sistema de tratamiento residual.

Para determinar el rendimiento de una resina intercambiadora con un ión particular en solución, se deben realizar pruebas de sorción.

Los intercambiadores iónicos típicos tienen de 2 a 8 pies de profundidad de lecho y operan de 2 a 6 gal/(min)(pie). La relación de altura-diámetro es aproximadamente 2 a 1, la altura debe ser suficiente para permitir una expansión del lecho durante el lavado a contracorriente, ya que las zeolitas se expanden aproximadamente 25% y los polímeros pueden duplicar en profundidad. La capacidad de intercambio se expresa generalmente como miliequivalentes por mililitro (meq/ml) (Wentz, 1989).

2.9.2 Tipos de intercambiadores

Existen intercambiadores con sitios cargados negativamente, llamados intercambiadores catiónicos debido a que admiten iones cargados positivamente. Los intercambiadores aniónicos tienen sitios cargados positivamente y atraen iones negativos. Las resinas de intercambio catiónico que tienen sitios reactivos de ácidos fuertes, como los grupos sulfónicos (SO_3H), remueven cationes fácilmente. Las resinas de intercambio catiónico de ácidos débiles que tienen grupos carboxílicos (COOH) remueven cationes como Ca^{2+} y Mg^{2+} pero tienen una capacidad limitada para remover Na^+ y K^+ . Las resinas de intercambio aniónico de base fuerte que poseen grupos amonio remueven fácilmente todos los aniones. Las resinas de intercambio aniónico de base débil con grupos amino, remueven principalmente ácidos minerales fuertes como:



Las resinas de intercambio iónico tienen un número finito de sitios de intercambio. Una ecuación generalizada para el intercambio de cationes es la siguiente:



donde C_1^+ y C_2^+ son cationes y X es la resina intercambiadora.

La constante de equilibrio se representa como:

$$K = \frac{(\text{XC}_1)(\text{C}_2^+)}{(\text{XC}_2)(\text{C}_1^+)} = \left(\frac{\text{C}_1}{\text{C}_2} \right)_{\text{resina}} \left(\frac{\text{C}_2}{\text{C}_1} \right)_{\text{solución}}$$

donde:

K = constante de equilibrio

$\left(\frac{C_1}{C_2}\right)_{\text{resina}}$ = concentración de equilibrio de la resina

$\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_{\text{resina}}$ = concentración de equilibrio de la solución

K representa la preferencia relativa de la resina para atraer y retener cationes C_1^+ en comparación con los cationes C_2^+ .

La constante de equilibrio es directamente proporcional a la preferencia del ion por el intercambiador. Las resinas de intercambio catiónico generalmente prefieren cationes de altas valencias que reaccionan fuertemente con los sitios de intercambio de las resinas y son menos propensos para formar complejos. Para resinas fuertes, la clasificación de selectividad preferente para cationes comunes son:

- | | |
|--------------|---------------|
| 1) Ba^{2+} | 9) Zn^{2+} |
| 2) Pb^{2+} | 10) Mg^{2+} |
| 3) Sr^{2+} | 11) Ag^+ |
| 4) Ca^{2+} | 12) Cs^+ |
| 5) Ni^{2+} | 13) K^+ |
| 6) Cd^{2+} | 14) NH_4^+ |
| 7) Cu^{2+} | 15) Na^+ |
| 8) Co^{2+} | 16) H^+ |

Por ejemplo, la selectividad de intercambio de cationes indica que el Pb^{2+} tiene preferencia sobre el Mg^{2+} .

Los intercambiadores aniónicos son polímeros que incluyen intercambiadores de base débil y base fuerte. El grupo funcional es una amina. Los intercambiadores de base débil contienen un grupo amino secundario o terciario que puede absorber ácidos fuertes; los intercambiadores de bases fuertes contienen una amina cuaternaria. Estos únicamente pueden remover ácidos minerales fuertes, como el HCl , H_2SO_4 , HNO_3 y tienen una capacidad de intercambio mínima para ácidos débiles. Los intercambiadores de base fuerte remueven la alcalinidad del agua por sustitución de iones cloro.

Para resinas de base fuerte, la clasificación preferente de selectividad para aniones comunes es:

- SO_4^-
- I^-
- NO_3^-
- CrO_4^{2-}
- Br^-

Cl⁻
OH⁻

Por ejemplo, la selectividad de intercambio aniónico indica que el SO₄ tiene preferencia sobre el Cl⁻ (Wentz, 1989).

2.9.3 Aplicaciones

En operaciones de galvanizado de metales, se utilizan resinas de intercambio aniónico para recuperar ácido crómico de aguas de enjuague, también para intercambiar cianuro y complejos de cianuro metálico.

Comercialmente, se han demostrado los procesos de recuperación de compuestos químicos provenientes de los baños de electrogalvanizado ácido-cobre, ácido-zinc, níquel, estaño, cobalto y cromo. El proceso también se utiliza para purificar soluciones del galvanizado y así, dar un período de vida más largo (Higgins, 1989).

2.9.4 Equipo

Un sistema de intercambio iónico, generalmente consiste de un tanque de almacenamiento de agua residual, prefiltros, recipientes de intercambio aniónico o catiónico y equipo de regeneración ácido-básico (Higgins, 1989).

2.9.5 Economía

En un estudio, la USEPA en 1979 estimó que el sistema de II operando 5000 h/año costaría \$31 000 dls estadounidenses en gastos de instalación y \$6 000 dls en gastos de operación, con un período de recuperación de 5.2 años (Higgins, 1989).

CAPITULO III

EVALUACION DE LAS TECNOLOGIAS QUE EMPLEAN PROCESOS FISICOQUIMICOS PARA EL TRATAMIENTO DE RESIDUOS PELIGROSOS

La selección de las metodologías de tratamiento, depende de muchos factores, entre los cuales se deben considerar:

- La naturaleza del residuo a tratar
- El estado físico del residuo
- La concentración de la corriente a tratar
- El equipo
- El equipo auxiliar
- Pre o post-tratamiento requerido
- La efectividad y el costo de la tecnología

Esto es, por que debido a la naturaleza del residuo (si es orgánico o inorgánico) y el estado físico en que se presenta, que puede ser en forma líquida (corrientes acuosas residuales), sólida (sedimentos y suelos), semi-sólida (lodos) o gaseosa (emisiones atmosféricas) se tienen diferentes alternativas de tratamiento por procesos fisicoquímicos.

La concentración de las sustancias peligrosas que están presentes en los efluentes residuales, el equipo necesario y los dispositivos auxiliares del proceso empleado influyen considerablemente en los costos del tratamiento; los cuales se incrementan si el proceso requiere de pre o post-tratamiento.

A continuación, se presentan las características de cada uno de los procesos fisicoquímicos:

La precipitación, es un proceso ampliamente utilizado, su implementación no es muy costosa y es aplicable a corrientes residuales que contienen metales pesados. Se requiere de un tanque de reacción con agitación y de un reactivo de precipitación. Se debe utilizar un pre-tratamiento cuando en la corriente a tratar están presentes residuos de cianuro o cromo (VI). Asimismo, se debe considerar que los sólidos precipitados requieren de una separación por sedimentación y/o filtración. El costo está en función del tamaño del equipo a utilizar, de la concentración de la corriente a tratar y de los reactivos químicos empleados en el proceso.

La neutralización se aplica a corrientes residuales ácidas o básicas y a compuestos orgánicos como fenoles y ácidos sulfónicos, este tipo de tratamiento se utiliza principalmente como una operación preliminar para otros procesos debido a que no produce una destrucción efectiva del residuo, pero lo hace más apropiado para otro tipo de tratamiento. El equipo que requiere es muy sencillo, se pueden emplear tanques de reacción con agitación, lagunas o columnas absorbedoras en operaciones continuas o discontinuas. Se debe contar con instrumentación apropiada para un buen control de pH, así como dispositivos de bombeo de muestras. Es necesario equipo auxiliar como recipientes de igualación,

clarificadores o sistemas de remoción de vapor. El costo de capital depende de lo mencionado anteriormente y el costo de operación depende de la concentración y volumen de la corriente residual.

La hidrólisis es de gran importancia para los residuos orgánicos aromáticos y alifáticos y se puede aplicar a corrientes líquidas principalmente. Este tipo de tratamiento, al igual que la neutralización, es muy útil cuando se combina con otros procesos. La hidrólisis se puede llevar a cabo en un equipo sencillo con tanques de reacción. El costo de capital varía dependiendo del equipo y los costos de operación estarán en función de las condiciones de reacción.

La fotólisis encuentra una amplia aplicación para destrucción de biocidas. Requiere de un proceso de tratamiento secundario que mineralice los fotoproductos a CO_2 , H_2O y Cl . Se requiere un recipiente que contenga el material a irradiar y una fuente de luz ultravioleta que puede ser una lámpara de mercurio. Los costos de capital pueden ser substanciales dependiendo del equipo utilizado; la concentración del biocida a tratar también influye en los costos.

Es factible aplicar el proceso de oxidación-reducción a corrientes que contengan metales, cianuros, así como a residuos orgánicos a bajas concentraciones como fenoles, aminas etc. Este tipo de tratamiento se puede realizar en operaciones continuas o semicontinuas. El equipo empleado es un reactor. Debido a que la reacción provoca un incremento en la temperatura se requiere de equipo de monitoreo. Los costos de tratamiento dependen de los reactivos químicos utilizados.

La deshalogenación se emplea para la destrucción química específica de compuestos orgánicos halogenados y se puede emplear en suelos, sedimentos, lodos, corrientes acuosas y corrientes residuales mezcladas. Existen varios procesos de deshalogenación a nivel comercial y de laboratorio. No se encontraron datos de la relación costo/efectividad. Se cree que esta área de la deshalogenación química será de gran importancia en el futuro.

La ozonación es una oxidación que se lleva a cabo por medio de ozono para tratar contaminantes peligrosos orgánicos e inorgánicos. Es posible una oxidación completa de contaminantes orgánicos a nitrógeno y bióxido de carbono con tiempos de reacción y dosis adecuadas por lo que no se requiere de tratamiento adicional. Se pueden emplear sistemas con ozono y luz ultravioleta para desintoxicar aguas industriales con compuestos aromáticos y alifáticos. El equipo que se requiere es un generador de ozono en el lugar donde se va a utilizar debido a que es un gas muy inestable. Se deben utilizar inyectores de ozono para la difusión de éste en la corriente a tratar. La eficiencia del ozono se determina por la característica del agua residual, la cinética, el pH y la temperatura.

Se debe contar con equipo de monitoreo y control para proporcionar información relacionada con la eficiencia y confiabilidad.

Los factores principales que deben evaluarse incluyen: la producción máxima de ozono a una concentración específica, la producción variable de ozono a una concentración específica, equipo auxiliar, instrumentación de monitoreo y control, piezas de repuesto, costos de instalación, costos de arranque y garantías de funcionamiento.

Las tecnologías de estabilización/solidificación se aplican a residuos inorgánicos, orgánicos y radioactivos y puede emplearse a suelos, sedimentos y lodos. Los procesos de cementación son más apropiados para residuos inorgánicos catiónicos y los residuos orgánicos e inorgánicos aniónicos son más apropiados para los procesos de encapsulación. Este tipo de tecnologías varían de acuerdo al aglutinante empleado, el residuo, las condiciones del sitio, y otros factores; por ejemplo, los procesos que utilizan reacciones de cementación con material puzolánico, son bajos en costo y fáciles de usar pero aumentan el volumen que se debe manejar. Sin embargo, con la encapsulación el volumen incrementado puede ser muy pequeño.

Este tipo de tratamiento se puede llevar a cabo por procesos discontinuos, continuos, planta móvil y procesos in situ.

Para poder realizar una selección de la técnica de estabilización/ solidificación se deben tomar en cuenta los siguientes factores:

- 1) Objetivo del tratamiento; es decir, si sólo se quiere hacer una separación de los líquidos del residuo, hacer al residuo aceptable para su disposición en tierra o convertirlos en no peligrosos.
- 2) Características del residuo; que es un factor muy importante. El residuo debe ser compatible ya que algunos compuestos afectan adversamente las características de resistencia, durabilidad y permeabilidad de las mezclas residuo-aglutinante.
- 3) Tipos y requerimientos del proceso; si se lleva a cabo por procesos discontinuos, continuos etc., condiciones específicas del proceso (como modificaciones en el residuo, tipos de mezclado, transportación, etc.), requerimientos especiales del proceso (como el tratamiento para remover los agentes de interferencia) y el manejo del producto tratado.
- 4) Economía; el costo de las tecnologías de estabilización/solidificación se considera bajo comparado con otras técnicas de tratamiento debido a que la materia prima es muy económica, el equipo está disponible en industrias de concreto y afines, los costos varían dependiendo de las características del residuo, transporte, aseguramiento y control de calidad.

El intercambio iónico encuentra utilidad en operaciones de galvanizado de metales y en residuos con cianuro; este tipo de proceso resulta más efectivo en combinación con otros. El equipo que requiere el intercambio iónico generalmente consiste de un tanque de almacenamiento de agua residual, prefiltros, recipientes de intercambio aniónico y catiónico y equipo de regeneración ácido-básico. La concentración de contaminantes y el equipo necesario que influye en los costos de operación.

Tabla 3.1 EVALUACION DE LOS PROCESOS FISICOQUIMICOS PARA DIFERENTES RESIDUOS PELIGROSOS

Procesos de tratamiento	Residuos corrosivos	Solventes halogenados	Solventes no halogenados	Residuos orgánicos clorados	otros Residuos orgánicos	PCB	Soluciones con metales pesados	Residuos reactivos	suelos contaminados	Residuos de cianuro	Residuos con compuestos químicos orgánicos
Precipitación química 1	X						X				
Neutralización 2	X										X
Hidrólisis 3								X			
Fotólisis 1				X							
Oxidación/reducción química 1							X			X	X
Deshalogenación 1		X		X		X			X		
Ozonación 1,4		*	X	*	X			X		X	
Estabilización/solidificación 1,5	X								X	X	
Intercambio iónico 2	X						X				X

69

Fuente: (1) Freeman H. M. (1989) "Standard Handbook of Hazardous Wastes Management and Disposal", McGraw-Hill Publishers. Estados Unidos de América.
 (2) Wentz (1989) " Hazardous Waste Management" Ed. MacGraw-Hill Estados Unidos de América.
 (3) Kiang y Amir (1982) " Hazardous Waste Processing Technology" Ed. Ann Arbor Science, Estados Unidos de América.

(4) USEPA (1991) "Radiación/Oxidación Ultravioleta" Ed. Ultrox Internacional. Tercer foro de tecnologías de Innovación de superfund. Estados Unidos de América
 (5) World Technical Paper No. 93 (1989) " The Safe Disposal of Hazardous Wastes". Ed. Balstone y Smith. Estudio conjunto de Banco Mundial, OMS y Programa Ambiental de las Naciones Unidas.

Nota: * Ozono/ Radiación ultravioleta y H₂O₂

GLOSARIO

APEG	Polietilenglicol alcalino
CFR	Código Federal de Reglamentaciones de Estados Unidos de Norteamérica
CIC	Capacidad de intercambio de cationes
DMA	Dimetilamina
<i>e</i>	Coefficiente de extinción
EDTA	Acido etilendiaminotetraacético
E.U.A.	Estados Unidos de América
Explosivo	Substancia que puede detonar violentamente, liberando grandes cantidades de gas y calor
Explosivo A	Detonante de máximo peligro
Explosivo B	Material flamable
Explosivo C	Material de menor peligro que contiene pequeñas cantidades de explosivo A y/o B
KPEG	Hidróxido de potasio de etilenglicol (KPEG)
<i>l</i> _{max}	Absorbancia
LC50	Concentración de un material tóxico, el cual cuando se administra a animales de prueba mata la mitad de la población en un período específico de tiempo
LD50	La dosis de un material tóxico, que cuando se administra a animales de prueba mata la mitad de la población en un período específico de tiempo
Ceniza	Particula muy fina que no produce cementación por sí misma, pero que en puzolánico combinación con cal o cemento portland a temperatura normal producen compuestos insolubles estables
Material	Cualquier substancia en cualquier cantidad y forma que puede ser peligroso o nociva a humanos, animales y vegetales.
NTE	Norma Técnica Ecológica
PCB's	Bifenilos policlorados

PCDDs	Dibenzodioxinas policloradas
PEGMs	Eteres monoalquílicos de polietilenglicol
pH	Potencial de hidrógeno
ppm	Partes por millón
ϕ	Producción de quantum
Substancia	Aquella que puede producir lesiones o daños a través de la ingestión tóxica inhalación o absorción
SVOCs	Compuestos orgánicos semivolátiles
TCDD	Tetraclorodibenzo p-dioxina
TNT	Trinitrotolueno
Toxicidad	La capacidad de una substancia para causar daño al tejido vivo, deteriora a las funciones del sistema nervioso central, enfermedad o muerte cuando se ingiere, inhala o absorbe por la piel
USEPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica
UV	Radiación ultravioleta
VOCs	Compuestos orgánicos volátiles

BIBLIOGRAFIA Y REFERENCIAS

1. ANDER P. Y J. SONNESSA.(1976), "Principios de química." Ed. Limusa.,México D.F, pp 83, 814.
2. AYRES G. H., (1970) "Análisis químico cuantitativo." Ed. Harla S.A. de C.V., México D.F., pp. 41 y 42.
3. CALVERT, J.G. y Pitts, J.N. (1966), "Photochemistry", Ed. Wiley, New York, pp 25.
4. CULLINANE M.J. y L.W. Jones (1986) "Handbook for Stabilization/Solidification of Hazardous Waste", USEPA Hazardous Waste Engineering Research Laboratory, Cincinnati Ohio, Junio.
5. CHUNG N.K. (1989) "Standard handbook of hazardous wastes" Ed. McGraw-Hill, New York, pp. 7.21-7.29.
6. DAVIS, M.L. y D.A. CORNWELL (1991) "Introduction to Environmental Engineering" Ed. McGraw-Hill, New York, pp. 654-655, 666-671, 690.
7. De RENZO, D.J. (1978) "Unit Operators for Treatment of Hazardous Industrial Wastes". Park Ridge; Noyes Data Corporation, U.S.A., pp.66.
8. EVANS F.L. (1977) "Ozone in Water and Wastewater Treatment", Ann Arbor Science, Michigan, pp 85-87.
9. FIESER L.F. y M. Fieser (1967) "Reagents for Organic Synthesis", Ed. Wiley, New York, pp 276.
10. FOCHTMAN E.G. (1989), "Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal", Ed. McGraw-Hill, New York, pp 7.41-7.49.
11. FREEMAN, H.M. (1989) "Standard Handbook of Hazardous Wastes Treatment and Disposal", McGraw-Hill Publishers Co., New York.
12. HIGGINS T.E. (1989) "Hazardous Waste Minimization Handbook.", Lewis Publishers, Michigan, pp 88-90.
13. HOINE, J. y Bader, H.(1976), "The Role of Hidroxyl Radical Reactions in Ozonation Process in Aqueous Solutions", Agua residual, U.S.A., Vol. 10 pp. 377-386.
14. JONES J.N., R.M. Bricka y D.E. THOMPSON.(1985), "Factors Affecting Stabilization/Solidification of Hazardous Waste", Land Disposal of Hazardous Wastes, procedente de onceavo simposio anual de investigación, USEPA, Cincinnati, Ohio, Abril.

15. KEARNEY, P.C. y Mazzochi, P.H. (1989) "Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment" Photolysis, Ed. Mc Graw-Hill, New York, pp. 7.33-7.39.
16. KIANG Y.H. y A.A. Metry., (1982) "Hazardous Waste Processing Technology" Ed. Ann Arbor Science, Michigan, pp 486-487, 499-501.
17. KIANG Y.H. (1989) "Standard Handbook of Hazardous Wastes Treatment and Disposal", Mc Graw-Hill Inc., New York, pp 8.195-8.200.
18. KIMURA Y. y S.L. Regen.(1982), "Poly (ethylene glycols) are Extraordinary Catalyst in Liquid Two-phase Dehydrohalogenation", Journal of Organic Chemistry, 47:2, 493.
19. LEA F. M. (1970) "The chemistry of the cement", Edward Anton LTD. U.S.A. pp. 225.
20. LIGGETT, L. M., (1954) "Determination of Organic Halogen with Sodium Biphenil", U.S.A.
21. LINDSAY M. J. y M.E. Hackman (1985), "Sodium Borohydride Reduces Hazardous Waste" 40ava. Conferencia anual de Residuos Industriales, U.S.A., pp.107.
22. LUBOWITZ H. R. y C. C. WILES, (1981) "Management of Hazardous Wastes by Unique Encapsulation Process" Land Disposal of Hazardous Waste, procedente del séptimo simposio anual de investigación, USEPA, Cincinnati, Ohio.
23. MALONE P. G. y L. W. Jones (1982) "Guide to the Disposal of Chemically Stabilized and Solidified Waste", USEPA, Office of Water and Waste Management, SW-872, Washington, D. C., September pp. 235.
24. MASSEY M. J. y F. M. Walsh (1985) "An Electrochemical Process for Descontaminating PCB Containing Transformer Coolants", Procedente del Seminario de Seattle, Washington, Octubre 22-25.
25. Metcalf y Eddy Inc.(1985), "Brief Technologies Available for Hazardous Wastes" sección 2.20, Oxidación química, Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos de Norte América, Mayo, Washington, D. C.
26. NOVAK F. C. (1980) "Ozone for Industrial Wastewater Treatment", Octava Conferencia Anual de Contaminación industrial, Houston, Texas.
27. NOVAK F. C. (1989) "Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal", Ozonation, Ed. Mc Graw-Hill, New York, pp 7.65-7.75.
28. Noyes Data Corporation. (1982) "Hazardous Waste Leachate Management Manual" Pollution Technology review No. 92. pp. 44 y 45.
29. NTE-CRP-001/88 "Acuerdo por el que se expide la Norma Técnica Ecológica, que establece los criterios para la determinación de los residuos peligrosos y el listado de los mismos", Gaceta Ecológica No. 11., Vol 11. México, D. F., pp. 2-7.

30. OKU. A., y H. Kataoka.(1978), "A complete dechlorination of polychlorinated biphenyl by sodium naphthalene", Chemistry and Industry, U.S.A., 4:841, noviembre.
31. PATTERSON, J. W. et. al.(1977), "Carbonate Precipitation for Heavy Metals Pollutants" J. Water Pollut. Control Fed., Estados Unidos de Norteamérica.
32. PERRY (1988) "Biblioteca del Ingeniero Químico. Vol. 5", Ed. Mc Graw-Hill, New York, pp 22a.
33. POJASEK R. B. (1979) "Toxic and Hazardous Waste Disposal", Vol I. Ann Arbor Science Publishers, Inc., Michigan, pp. 55.
34. POON C. S., C. J. Peters y R. Perry.(1983), "Youth of stabilization processes in the control of toxic wastes", Effluent and Water Treatment Journal 23 (11), Noviembre, New York., pp 451.
35. SMITH J.G. y G.L. Bubbar (1980) "The Chemical Destruction of Polichlorinates Biphenyls by Sodium Naphtalene", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 30:620.
36. STAEHELIN J. y H. Hoigne.(1985), "Descomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions", Environmental Science and Technology, 19:206, December.
37. STARKS C. M. "Phase-Transfer Catalyst. I. Heterogeneous Reactions Involving an Ion Transfer by Quaternary Ammonium and Phosphonium Salts", Journal of the American Chemical Society, 93:195, 1971.
38. TELLES R. W. y H. R. Lubowits (1984) "Review of Fixation Processes to Manage Hazardous Wastes", USEPA y Oficina de Manejo de Agua y Residuos., Cincinnati, Ohio, pp. 112.
39. USEPA (1985) "Briefing-Technologies Applicable to Hazardous Waste", sec. 2.20., Oxidación Química, Metcalf y Eddy Inc.
40. USEPA (1990) "RCRA Orientation Manual", Office of Solid Waste Washington, DC., EPA/530-SW-90-036.
41. USEPA (1991) "Technology Profiles Fourth Edition : The Superfund Innovative Technolgy Evaluation Program"., Cincinnati, Ohio, pp. 343.
42. USEPA (1991) "Overview and Guide to Information Sources", Innovative Treatment Technologies, EPA/540/9-91/002.
43. WALSH M.B., H.C. EATON, M.E. TITTELBAUM y F.C. CARTLEDGE (1986) "The Effect of Two Organic Compounds on a Portland Cement Based Stabilization Matrix" Hazardous Waste and Hazardous Materials 3:1, New York., pp. 111-123.
44. WALTERS R.W. y D.M. Vitaglino (1984) "Toxic and hazardous wastes.", Procedimientos de la 16ava conferencia de residuos peligrosos del Atlántico, pp.251.

45. WENTZ C.A. (1989) "Hazardous Waste Management", Mc Graw-Hil Publishing Co., New York., pp. 156-160, 195-197.
46. WILLARD H.H., MERRIT L.L. y DEAN J., (1974) "Métodos instrumentales de análisis." Ed. C.E.C.S.A., pp. 65, 103, 132 y 423.
47. WORLD BANK TECHNICAL PAPER No. 93. (1989) "The Safe Disposal of Hazardous Wastes", Editado por Balstone R., J.E. Smith Jr. y D. Wilson. Estudio conjunto del Banco Mundial, Organización Mundial de la Salud y el Programa Ambiental de las Naciones Unidas. Vol I. pp. 19-32 y Vol II. pp. 333-335.
48. ZINDER S. H. et. al.(1984), "Effects of Temperature on Methanogenesis in a Thermophilic (58°C) Anaerobic Digester", Applied and Environmental Microbiology., 47:(4) pp. 808-813.



aderno de Investigación N° 3 "Procesos Fisicoquímicos para Estabilización de Residuos Peligrosos", se terminó de imprimir en Talleres Gráficos de México, Av. Canal del Norte N° 80, Col. Felipe Pescador, México, D.F. durante el mes de octubre de 1995. La edición en papel bond : 44 Kg. en interiores y portada en cartulina couché de 235 grs. consta de 300 ejemplares más sobrantes para reposición y estuvo al cuidado del Lic. Ricardo Cícero Betancourt y Violeta Ramos Radilla.



SECRETARIA DE GOBERNACION
SUBSECRETARIA DE PROTECCION CIVIL Y DE PREVENCIÓN
Y READAPTACION SOCIAL
CENTRO NACIONAL DE PREVENCIÓN DE DESASTRES