



CONTAMINANTES DE LA INDUSTRIA METALURGICA

Variables de los Procesos, y control de los efluentes y fangos

Especialización en Química con mención en Diagnóstico
Ambiental - U.N.P.S.J

Alumna: Lic. Analía Inés Alis

Directora: Ing. Esp. Beatriz Pérez

AGRADECIMIENTOS

A mi directora de tesis, la Ing. Esp. Beatriz Pérez, por el compromiso y dedicación que me brindo en todo el período de trabajo.

A María Laura Ramos, por su buena predisposición ante mis inquietudes.

A las licenciadas de Medio Ambiente por atenderme tan amablemente, les agradezco su colaboración.

A mis hijos, que quizás en la condición de niños no les permita comprender algunas actitudes y circunstancias de la vida. El tiempo les enseñará y entenderán los muchos porqués, por los cuales su mamá muchas veces no ha podido estar el tiempo suficiente con ellos.

A mis padres, Daniel e Inés, que son mi inspiración, les agradezco infinitamente el apoyo, el haber cuidado de mis hijos durante todo el proceso del Posgrado, por el cariño de siempre y por haber confiado en mí.

A Martín, por acompañarme en mis proyectos.

A mis compañeros de la especialización por el apoyo constante, el cual permitió poder llegar hasta acá.

I INTRODUCCIÓN	1
II- PROCESOS Y PROCEDIMIENTOS	4
II.A. Tratamientos superficiales de piezas	4
II.A1 Pretratamiento mecánico	5
II.A.2 Decapado mecánico	5
II.A.3 Desengrase químico	5
II.A.3.1 Desengrase con solventes orgánicos	6
II.A.3.2 Desengrase con detergentes alcalinos	6
II.A.3.3 Desengrasado electrolítico	6
II.A.4 Decapado o desoxidación	7
II.B Tratamientos electrolíticos	8
II.B.1. Niquelado	9
II.B.1.2 Proceso de niquelado	9
II.B.2. Cromado de piezas	11
II.B.2.1 Depósitos de cromo	11
II.B.2.2 Ánodo	12
II.B.2.3 Química del cromo (VI)	12
II.B.2.4 Química de cromo (III)	13
II.C Lavado de piezas galvanizadas	14
II.D Secado	15
II.E Aceitado	15
II.F Pintado	15
III PRINCIPALES CONTAMINANTES	16
III.A.1 Residuos generado en el decapado mecánico	16
III.A.2 Residuos generados en la etapa de desengrase	16
III.A.3 Residuos generados en el proceso de decapado	17
III.A.4 Residuos generados en la etapa de niquelado	19
III.A.5 Residuos generados en la etapa de cromado	19
IV EFECTOS	21
IV. A. Evaluación y manejo de los riesgos del cianuro	22
IV.A.1 Toxicidad y epidemiología del cianuro en seres humanos	22

IV.A.2	Exposición de los trabajadores.....	23
IV.A.3	Toxicología e impactos ambientales.....	24
IV.B	Evaluación y manejo de los riesgos de los metales pesados.....	24
IV B.1	Cromo.....	25
IV.B.1.1	Toxicidad y epidemiología en seres humanos.....	25
IV.B.1.2	Exposición de los trabajadores.....	26
IV.B.1.3	Toxicología e impactos ambientales de cromo.....	26
IV B.2	Níquel.....	27
IV.B.2.1	Toxicidad y epidemiología en seres humanos.....	27
IV.B.2.2	Exposición de los trabajadores.....	28
IV.B.2.3	Toxicología e impactos ambientales	28
V. LEGISLACIÓN		30
	Normativas por ambientes	
V.A	El agua y sus efluentes contaminantes.....	32
V.A.1.	Orden Nacional:.....	32
V.A.2	Orden Provincial.....	33
V.A.3.	Orden local - municipal.....	35
V.B	Aire- Emanaciones contaminantes y tóxicas.....	37
V.B.1.	Orden Nacional:.....	37
V.B.2.	Orden Provincial.....	37
V.B.3	Orden local - municipal.....	37
V.C	Suelo- Contaminantes del suelo.....	38
V.C.1	Orden Nacional.....	38
V.C.2	Orden Provincial:.....	38
V.C.3	Orden local - municipal:	39
VI. METODOLOGIAS ANALÍTICAS		41
VI.A	Metodología de base a implementar en muestreos y preservación de muestras.....	42
VI.B	Metodología de base a implementar en la preservación de muestras.....	43
VI.C	Metodología de base para el control y vigilancia del muestreo	44
VI.C.1	Cadena de vigilancia.....	44
VI.C.2	Identificación o rotulado de las muestras.....	44
VI.C.3	Planilla de registros de campo y documentación anexa	44

VI.C.4	Formulario de constancia de conformidad de extracción.....	44
VI.C.5	Registros de la cadena de vigilancia.....	45
VI.C.6	Hoja de petición de análisis.....	45
VI.C.7	Envío de las muestras al laboratorio.....	45
VI.D	Metodología de base para la determinación de cromo, níquel y cianuro.....	45
VII	FORMAS DE TRATAMIENTO.....	48
VII.A.	Tratamiento de los contaminantes de los efluentes residuales provenientes de la etapa de tratamiento de las piezas, previas a la electrodeposición u otros procesos.....	49
VII.A.1	Neutralización.....	49
VII.A.2	Depuración de grasas y aceites	50
VII.A.3	Depuración de sólidos en suspensión.....	50
VII.A.4	Tratamientos de cianuros.....	51
VII.A.4.1	Procesos de destrucción de cianuros.....	51
VII.A.4.1.1	Proceso de oxidación	53
VII.A.4.1.2	Proceso de cloración alcalina	53
VII.A.4.1.3	Oxidación con peróxido de hidrogeno.....	55
VII.A.4.1.4	Tratamiento con ácido de caro.....	57
VII.A.4.1.5	Proceso de oxidación con dióxido de azufre y aire (INCO)	58
VII.A.4.2	Proceso de recuperación de gas cianhídrico	59
VII.A.4.2.1	Acidificación/ Volatilización/ Reutilización (AVR) con ácido sulfúrico.....	59
VII.B.	Tratamiento de los procesos de galvanoplastia en la etapa de electrodeposición...60	
VII.B.1.	Tratamiento de complejos de cianuros (explicado en el inciso A.4).....	60
VII.B.2.	Técnicas de eliminación de metales pesados.....	60
VII.B.2.1	Precipitación química de níquel.....	60
VII.B.3	Tratamientos de efluentes con contenido de cromo (VI)	63
VII.B.3.1	Procesos de reducción y precipitación de cromo (VI).....	63
VII.B.3.2	Recuperación de cromo (VI).....	67
VII.B.3.2.1	Intercambio iónico.	67
VII.B.3.3.2	Adsorción	68
VII.B.4	Eliminación de COV	70
VII.B.4.1	Arrastre con vapor de agua o aire.....	70
VII.B.4.2	Adsorción en carbón activado granular.....	70
VII. C	Lodos.....	71

VII.C.1 Tratamientos de fangos	72
VII.C.2 Posibilidades de aprovechamiento de los lodos en la galvanoplastia.....	72
VII.C.3 Vías alternas para el reciclaje, reúso, tratamiento y disposición final de residuos..	72
VIII FORENSE	75
VIII.A Utilización de isótopos estables para evaluar la reducción de cromo (VI) a (III)	75
VIII.B Análisis de componentes principales (PCA) para metales pesados.....	77
VIII.C Técnicas analíticas para la detección de cianuro	78
IX CONCLUSIONES	79
ANEXO I FIGURAS	81
ANEXO II - TABLAS	87
BIBLIOGRAFÍA	102

INDICE DE ANEXO I, FIGURAS

Figura 1. Imagen satelital del Parque Industrial zona sur Ruta Nacional N° 3 y Provincial N° 26.....	81
Figura 2. Imagen satelital del Parque Industrial zona sur de Ruta Nacional N° 3 y Provincial N° 26.....	82
Figura 3. Ejemplo de diagrama de flujo general, en una industria de la galvanoplastia.....	4
Figura 4. Imagen de un enjuagador, de doble en cascada a contracorriente	82
Figura 5. Esquema que muestra el niquelado electrolítico como base para el recubrimiento con otros metales.....	9
Figura 6. Imagen de una planta de niquelado, los bastidores cuelgan en baños de niquelado	83
Figura 7. Diagrama de balance de materiales en el tratamiento mecánico.....	16
Figura 8. Diagrama de balance de materiales en la operación de desengrase acuoso....	17
Figura 9. Clasificación de cianuros	83
Figura 10. Diagrama de balance de materiales en la operación de decapado.....	18
Figura 11. Diagrama de proceso de niquelado.....	19
Figura 12. Proceso de cromado.....	20
Figura 13. Ciclo del cianuro.....	84
Figura 14. Ciclo del cromo en el ambiente.....	84
Figura 15. Concentración en el equilibrio a 20°C de CN ⁻ y de HCN en función del pH	52
Figura 16. Diagrama Eh-pH para las especies del Cianuro en solución acuosa	53
Figura 17. Proceso de destrucción de cianuros mediante procesos oxidativos.....	53
Figura 18. Operaciones más importantes de un proceso fisicoquímico de tratamiento de aguas residuales de una empresa con líneas de recubrimiento electrolíticos	85
Figura 19. Curva de precipitación de los metales	61

Figura 20. Especiaciones de cromo (VI) en función del pH.....	63
Figura 21. Especiaciones de cromo (III) en función del pH.....	64
Figura 22. Diagrama Eh-pH para las especies del Cromo en solución acuosa.....	65
Figura 23. Recuperaación de cromo (VI).....	67
Figura 24. Efectos de la dosis en la absorción (a), tiempo de contacto (b), pH (c) y la temperatura de reacción del cromo (VI).....	69
Figura 25. Diagrama de flujo para el tratamiento de aguas residuales generados en el procesos de cromado en un taller de cromado	85
Figura 26. Secuencia de la deshidratación de barros obtenidos del filtro de arena en el tratamiento de Cromo (VI) en un taller de cromado	86

INDICE DE ANEXO II, TABLAS

Tabla 1 Propiedades típicas de los diferentes baños de níquel.....	87
Tabla 2. Distribución de los contaminantes provenientes de los efluentes líquidos en los diferentes compartimentos.....	88
Tabla 3. Distribución de los contaminantes provenientes de las emanaciones gaseosas en los diferentes compartimentos	89
Tabla 4. Caracterización de residuos sólidos (decreto N°831/93).....	89
Tabla 5. Categorías de residuos peligrosos sometidos a control (decreto N°831/93).....	89
Tabla 6. Niveles guía de calidad de agua para fuentes de agua de bebida humana con tratamiento convencional (decreto 831/3).....	89
Tabla 7. Niveles guía de calidad de agua para protección de vida acuática. Agua dulce superficial (decreto 831/3).....	90
Tabla 8 Niveles guía de calidad de agua para protección de vida acuática. Aguas saladas superficiales (decreto 831/3).....	90
Tabla 9 Niveles guía de calidad de agua para protección de vida acuática (decreto N°831/93).....	90
Tabla 10. Niveles guía de calidad de agua para irrigación (decreto N°831/93).....	90
Tabla 11. Niveles guía de calidad de agua para bebida de ganado (decreto N°831/93).....	90
Tabla 12. Límites permisibles en efluente descargado a cuerpo receptor hídrico. Decreto 1540/16.....	91
Tabla 13. Máximos admisibles de sustancias tóxicas en el agua de cuerpos receptores (Ley provincial N°2099).....	91
Tabla 14. Límites de emisión de contaminantes (ordenanza municipal N° 3779/02).....	91
Tabla 15. Niveles guía de calidad del aire ambiental (decreto N°831/93).....	91
Tabla 16. Estándares de emisiones gaseosas (decreto N°831/93).....	92
Tabla 17. Valores límites umbral para gases y vapores se dan generalmente en partes por millón de sustancia por volumen de aire (ley nacional 351/79).....	92
Tabla 18. Niveles guía de calidad suelos (decreto N°831/93).....	93
Tabla 19. Límites establecidos para los parámetros físicos y químicos de los barros (decreto N°831/93).....	93
Tabla 20. Valores umbral para la remediación de suelos o sedimento contaminados, definidos como residuos petroleros (ley N° 1005).....	93

Tabla 21 Métodos para la toma y preservación de las muestras	94
Tablas 22. Métodos Analíticos	95
Tabla. 23. Resumen de los tratamientos de los efluentes líquidos	50
Tabla 24. Características de las técnicas de tratamientos de metales.....	97
Tabla 25. Descripción de las alternativas de tratamiento	97
Tabla 26. Vías de manejo recomendadas	98

RESUMEN

Las empresas mecano-metalúrgicas cumplen un rol fundamental en el desarrollo de la ciudad de Comodoro Rivadavia donde la actividad petrolera constituye un aporte importante en el crecimiento económico de la ciudad. Sin embargo, el crecimiento de la industrialización y una inadecuada gestión de urbanización hace que la población conviva con los impactos generados por la actividad industrial en general.

Los procesos de estas actividades, tratamientos de superficies como la galvanoplastia y la electrodeposición de metales, tienen como principales fuentes de contaminación la descarga directa de los efluentes, que se caracterizan por su carga contaminante tóxica en términos de su contenido de cianuro (sales de cianuro), metales como níquel y cromo (cromo (VI)), sustancias complejantes tensioactivas y grasas, ácidos, álcalis, solventes, bactericidas, etc. Además, la elevada acidez o alcalinidad de las aguas, confieren al desecho un fuerte poder corrosivo.

En este trabajo se aborda el estudio de los contaminantes citados, relacionando los mismos con los procesos, materias primas involucradas y aspectos técnicos inherentes. Se analizan las técnicas analíticas para verificar el cumplimiento de las normativas de control de las sustancias, y finalmente se aborda el rol fundamental de la toxicología y la química forense como disciplinas. Todo ello al servicio del manejo integral de los riesgos que las sustancias representan para el trabajador de la industria, el humano en un ambiente afectado, la biota, y los distintos medios abióticos receptores.

I INTRODUCCIÓN

El crecimiento de las empresas mecano-metalúrgicas en la ciudad de Comodoro Rivadavia se ha sostenido en el marco de la industria petrolera, como así también en otros sectores, atendiendo las necesidades de productos y servicios a terceros.

Debido a la gran demanda, se creó el Parque Industrial de Comodoro Rivadavia con asiento originario en el ejido municipal (Ordenanza N°10215/11), en áreas comprendidas entre Ruta Nacional N°3 y Provincial N°26 como se observa en el anexo I, figura 1 y 2.

Las empresas mecano-metalúrgicas del parque cuentan con previa habilitación comercial e industrial para la realización de sus procesos y tratamientos de los residuos contaminantes generados.

Estas empresas realizan trabajos de tratamiento de galvanoplastia, cuyo proceso se basa en modificación de las características de la superficie de un metal base o de otro material, con el objeto de aumentar su capacidad para resistir agentes corrosivos y/o abrasivos, mejorando sus propiedades, su aspecto y/o la utilidad del producto metálico, entre ellos el cromado, niquelado, cincado, y la pintura.

Como procesos adicionales también se encuentran principalmente el desengrase y el decapado (El Centro de Actividad Regional para la Producción Limpia [CAR/PL,], 2002; Groover, 2010).

El impacto ambiental de las empresas mecano-metalúrgica es la generación de aguas residuales que se caracterizan por su carga contaminante tóxica en términos de su contenido de cianuro (sales de cianuro), metales como níquel y cromo, sustancias complejantes tensoactivas y grasas, ácidos, álcalis, solventes, bactericidas, etc. Además, la elevada acidez o alcalinidad de las aguas, confieren al desecho un fuerte poder corrosivo (Calvo, 1998).

Sumado a estos efectos contaminantes, deben considerarse los efectos perturbadores de las emisiones ácidas emanadas a la atmósfera y finalmente, se incluyen dentro del listado, los barros tóxicos cuyos componentes principales son una gran variedad de metales pesados precipitados y otros compuestos originados probablemente de sustancias adicionales en las etapas de proceso.

En tanto las industrias utilicen en su tratamiento de galvanoplastia, cianuro, cromo y níquel, estos estarán presentes en los residuos líquidos industriales, sólidos y gaseosos en

el medio ambiente, y podrán tener efectos biológicos y ecológicos adversos (Gau., Calvo y Dash, 1998; Balomajumder, 2008; Klaassen, 2008). La ciudad de Comodoro Rivadavia se verá afectada por estas descargas líquidas, que, al no ser tratadas adecuadamente, pueden llegar a contaminar el recurso hídrico por su evacuación directa por medio de canalizaciones superficiales abiertas al mar.

Una herramienta fundamental para la prevención y control de los contaminantes es la utilización de las variables termodinámicas en los diferentes procesos en la industria mecano-metalúrgica, como así también en los procesos de tratamientos.

Gracias a un buen control de las variables termodinámicas, se optimizan los procesos, se necesitan menor cantidad de materias primas, se aumenta la efectividad de los tratamientos de los residuos y se reduce a la carga contaminante de los efluentes.

Dentro de las actividades vinculadas al manejo integrado de las zonas marino-costeras, sumidero de las cargas contaminantes generadas en los procesos productivos de la ciudad de Comodoro Rivadavia, y tomando en cuenta que los procedimientos de caracterización son generalmente complejos y exigen de importantes recursos financieros, la utilización de indicadores de producción se presenta como un importante enfoque a considerar, dentro de las estrategias nacionales orientados a determinar los niveles de carga contaminante que son generados por las diferentes actividades de producción y servicios. En este sentido, es importante indicar que esta herramienta de trabajo no sustituye, ni exime, a las entidades contaminadoras, de continuar trabajando en la caracterización de sus emisiones y descargas al medio ambiente, y perfeccionar sus indicadores propios (HOW [World Health Organization, Assessment of Sources of Air, Water and Land Pollution], 1993).

La industria actualmente entiende que el manejo de los riesgos en todos sus aspectos, abarcando la salud y la seguridad, es parte integral de la gestión de una compañía y un factor crítico para el éxito de una empresa industrial o comercial. Las industrias han incorporado "sistemas de gestión" a sus programas, en los que están involucradas las sustancias o elementos contaminantes empleados en los procesos.

Las normas, con frecuencia impuestas por los gobiernos, intentan hacer cumplir el manejo de riesgos. Algunos ejemplos de normativas durante el ciclo de vida del cianuro son: (a) establecer estándares de empaque y transporte; (b) fijar estándares de higiene industrial para las concentraciones de cianuro en el aire y la seguridad de los trabajadores;

y (c) establecer limitaciones a la descarga de efluentes en aguas superficiales y subterráneas.

Los gobiernos han utilizado los resultados de investigación y desarrollo, y un proceso de política pública, para establecer procedimientos y normas que protejan la seguridad de los trabajadores, la salud pública y el ambiente.

Pero el manejo de los riesgos y el cumplimiento de los programas voluntarios pueden tener el mismo efecto que las normas sin el estigma de la coerción legal. Por ejemplo, los principales productores de compuestos de cianuro han tomado la decisión interna de tratar únicamente con usuarios finales y compañías de transporte que tengan registros comprobados de desempeño seguro. Aunque los métodos aplicados por cada productor puedan diferir, todos tienen el mismo resultado al usar mecanismos de mercado que exigen criterios específicos de cumplimiento para proteger al público en general de los peligros del cianuro (Logsdon, Hagelstein y Mudder, 2001).

II- PROCESOS Y PROCEDIMIENTOS

A continuación, se describen las variables que hacen al proceso galvánico de las industrias mecano-metalúrgicas de la zona. Las etapas de los procesos a los cuales se hace referencia en este apartado se encuentran esquematizadas en el siguiente diagrama de flujo general:

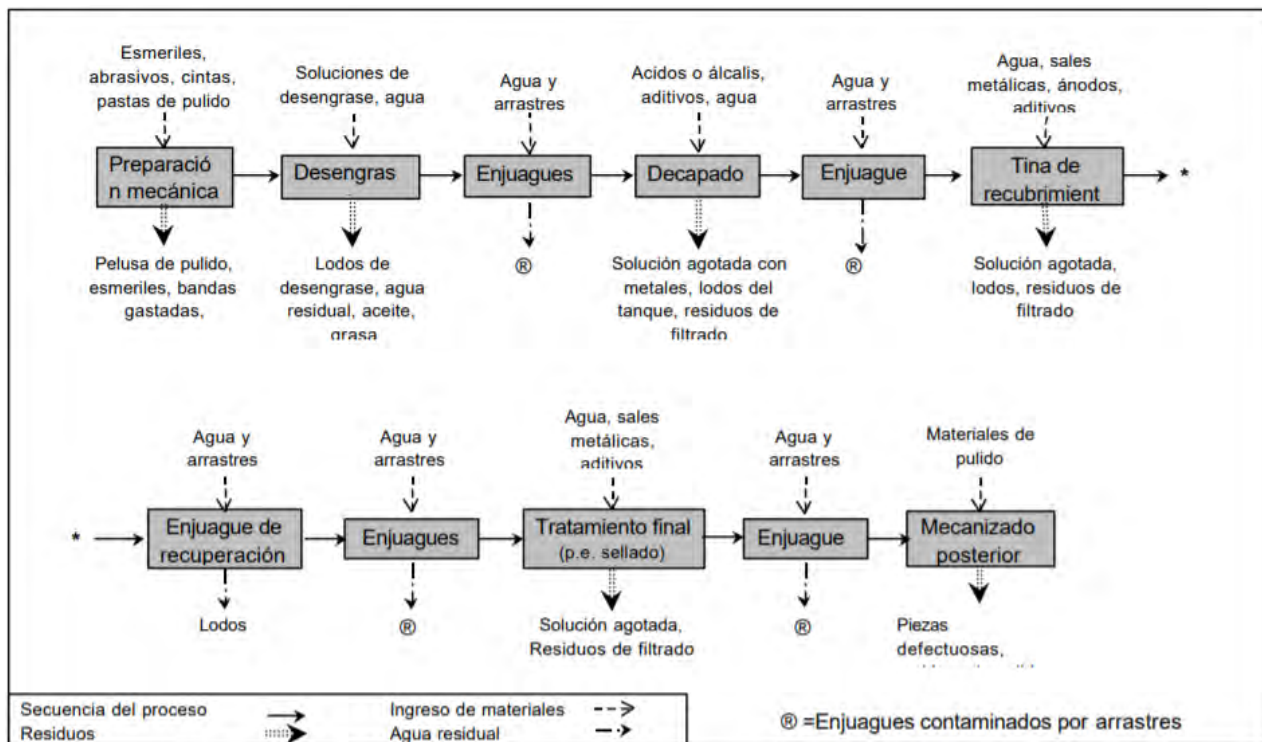


Figura 3. Ejemplo de diagrama de flujo general, en una industria de la galvanoplastia (Comisión Ambiental Metropolitana, 1998).

II.A Tratamientos superficiales de piezas

Las superficies metálicas base se preparan por medio mecánico, químico o electroquímico, ya sea para poder trabajar las piezas metálicas o para darle un recubrimiento final brindándole a estas, propiedades específicas.

Igualmente, las piezas pueden sufrir un pulido mecánico a fin de mejorar su estado superficial, eliminándose también, de este modo, cualquier grasa que pudiera quedar.

Son muy variados los sistemas de preparación de las piezas, en función del material de base y de la naturaleza de los restos a eliminar. Entre éstos, los más frecuentes dentro del sector son (CAR/PL, 2010, Comisión ambiental metropolitana, 2013):

II.A.1 Pretratamiento mecánico

Habitualmente, el pretratamiento se clasifica en dos grupos: preliminar y final.

El pretratamiento preliminar consiste en eliminar mecánicamente elementos sucios y residuales presentes en la superficie de las piezas, tales como restos de pastas de pulir, polvo, grasa, gotas de aceites, manchas de óxido, etc. Aunque esta fase puede formar parte del propio proceso productivo, normalmente se considera previa a éste.

El pretratamiento final elimina con medios mecánicos sólo los últimos restos grandes de aceites y grasa, acondicionando la pieza para el proceso galvánico propiamente dicho.

II.A.2 Decapado mecánico

Consiste en proyectar, a gran velocidad, mediante aire comprimido, un material agresivo en estado sólido (arena de sílice, escorias, granalla de acero, etc.) sobre la superficie en cuestión. Con este sistema, se van eliminando las capas de impurezas que se encuentran adheridas a la superficie a tratar. El material agresivo que se utiliza depende de diferentes factores, como el rendimiento del producto, la posibilidad de recuperación, el aspecto deseado del acabado y del material de base de la limpieza.

II.A.3 Desengrase químico

Esta etapa consiste en la eliminación de las grasa y aceites de la superficie de las piezas metálicas, para ello se utilizan tres tipos de desengrase considerando el tipo de grasa adherida en el material, éstos son:

II.A.3.1. Desengrasantes con solventes orgánicos

En esta forma de desengrasado se utilizan hidrocarburos clorados no inflamables, tienen la ventaja de disolver todas las grasas, aceites, pinturas y barnices presentes en los materiales sin atacar ni alterar su color, quedando los objetos secos y desengrasados. Estos son utilizados tanto en fase vapor como en frío.

A continuación, se citan los disolventes más utilizados:

- Cloruro de metileno: Tiene el mayor poder de disolución de todos los compuestos clorados y por tener el menor punto de ebullición solo se utiliza a temperatura ambiente para partes muy sensitivas.

- Tricloroetileno: Es ampliamente utilizado en aplicaciones especiales, tiene un elevado poder de disolución, excelentes propiedades de reciclado y altamente estable.

- Percloroetileno: Tiene el mayor punto de ebullición de los solventes clorados, por lo que se recomienda para disolver contaminantes, además por su menor grado de disolución en agua es utilizado también para limpiar partes húmedas.

- 1,1,1Tricloroetano: Tiene una acción limpiadora ligeramente menor que el tricloroetileno, por su menor punto de ebullición que el percloroetileno y el tricloroetileno, lo hace útil y apropiado para limpiar componentes que podrían ser dañados a altas temperaturas. Las desventajas son en primer lugar que no se puede utilizar si existe un exceso de agua contaminada, y en segunda, los vapores no pueden ser recuperados por adsorción en carbón activado, ya que este proceso disminuye la estabilidad por debajo de niveles aceptables, pero en cambio, como ya se mencionó, por tener baja tasa de reactividad, se considera su impacto ambiental despreciable en la formación de ozono (Franco y Villagómez, 2001).

II.A.3.2. Desengrase químico con detergentes alcalinos

Se realiza por inmersión o rociado, con algún mecanismo de agitación del medio, como el aire. Los agentes limpiadores alcalinos en solución acuosa son una alternativa para substituir a los solventes orgánicos, ya que tienen como propiedad principal ser: biodegradables, no tóxicos, no volátiles y no combustibles. Por lo general estos limpiadores están formados por una base (hidróxido de sodio o potasio) y agentes surfactantes que proporcionan propiedades humectantes y emulsificantes que bajan la tensión superficial y previenen la redeposición de la suciedad. En ocasiones para no atacar a metales como el aluminio, cobre y latón, se utilizan soluciones alcalinas diluidas, en donde los silicatos son materia prima que al hidrolizarse forma ácido silícico (H_2SiO_4), el cual en estado coloidal dispersa excelentemente los sólidos, además quedan álcalis libres que forman una reserva alcalina, generando así un buffer para la solución.

II.A.3.3. Desengrasado electrolítico

Consiste en someter las piezas, actuando como cátodos, a la acción de una solución alcalina. Las grasas saponificables son atacadas y saponificadas por la acción de la solución alcalina, y el hidrógeno originado en la electrólisis sobre el cátodo favorece la liberación de las grasas de la pieza. Con este sistema, también se desprenden los óxidos metálicos para su reducción a través del hidrógeno. El polo contrario lo forman los recipientes de hierro del baño o placas de hierro o cobre que se introducen en él. Sin embargo, para la revisión y limpieza de los electrodos es conveniente que éstos puedan

extraerse del baño y no estén constituidos por el mismo recipiente. En este caso, las condiciones de trabajo más frecuentes es a pH 12-14, y a elevada temperatura.

Para el desarrollo de esta etapa se utiliza energía eléctrica, hidrocarburos clorados y álcalis fuertes.

Como resultado se generan envases vacíos de los productos químicos utilizados, residuos de desengrasantes utilizados y compuestos orgánicos volátiles. En los diferentes procedimientos de limpieza se requiere de la utilización de agua para eliminar los residuos que hayan quedado, y como resultado de esta, se generan aguas residuales contaminadas con los químicos utilizados en el desengrase.

II.A.4 Decapado o desoxidación

En función del tipo de óxido a eliminar, se utilizan baños ácidos o alcalinos, en frío o en caliente. El ácido clorhídrico es el más empleado en decapados, seguido del ácido sulfúrico, nítrico y en menor grado el ácido fluorhídrico. El decapado con ácido fosfórico, ácido crómico y bórico tienen carácter marginal. Los álcalis empleados como decapante metálico son, el hidróxido de sodio, sulfuro de sodio, cianuro de sodio, etc.

Los decapantes se utilizan tanto puros o mezclados, disueltos en agua con aditivos. Los principales aditivos utilizados son, inhibidores de decapado, tensoactivos y antiespumantes. Dentro de estos tres principales aditivos, el más importante son los inhibidores de decapado, esto se explica debido a que el espesor de las capas de óxido y cascarilla sobre una pieza de acero que vaya a ser galvanizada no suele ser homogéneo, por lo que las piezas deberán permanecer en el baño de decapado hasta que haya sido eliminado el último rastro de óxido y cascarilla.

Todos estos tipos de decapado se realizan fundamentalmente por inmersión en tanques. Los factores más importantes que influyen a la hora de mantener el baño de decapado son, la concentración de ácido, la temperatura del baño y la duración del tratamiento. Durante la operación de decapado, los ácidos se van consumiendo y los metales, disolviéndose en el baño.

Una vez finalizado del decapado, se procede al lavado con agua para arrastrar los restos de ácido y de hierro disuelto. Los óxidos superficiales pasan a la disolución en forma de sulfato o cloruro de hierro, según el decapante, integrando las conocidas lejías residuales de decapado.

En consecuencia, se produce un incremento de la concentración de metales en la solución ácida y existe la posibilidad de que precipiten las sales de hierro, por lo tanto, la actividad

del baño de decapado va disminuyendo por lo que este se va sustituyendo parcialmente, drenando parte de su contenido y realizando adiciones periódicas de ácido para mantenerlo. Así mismo, será necesario reponer las pérdidas producidas tanto por evaporación como por arrastre de las piezas, compensándose estas pérdidas mediante la adición de agua.

Después del decapado, la superficie contiene productos químicos que se generan por la acción de los ácidos sobre los óxidos, estos productos se eliminan mediante su neutralización y posterior lavado con agua corriente de las piezas metálicas o plásticas en un tanque con agua para evitar el arrastre del ácido a las siguientes etapas del proceso (anexo I, figura 4).

Como resultado de esta etapa, se originan aguas residuales y lodos debido a la remoción de los óxidos.

II.B Tratamientos electrolíticos

Después de la limpieza completa de la superficie a recubrir de cualquier tipo de grasa u óxido metálico, se somete a un proceso de electrodeposición con un material que le confiere las propiedades anticorrosivas y decorativas deseadas.

La electrodeposición es el proceso de aplicación de una capa metálica adherente sobre un electrodo negativo (cátodo) con el propósito de asegurar una superficie con propiedades o dimensiones diferentes de las del metal base. El electrodo es un conductor a través del cual la corriente entra o abandona una celda electrolítica; en la cual hay un cambio de conducción por electrones, a una conducción por partículas cargadas de materia o viceversa, y un electrolito es un medio conductor en el cual el flujo de corriente es acompañado por el movimiento de materia. Cuando dos electrodos se insertan dentro de un electrolito y se aplica un potencial eléctrico, los cationes migran hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo. El metal depositado está contenido en cada tipo de ión; los cationes simples contienen al metal, generalmente asociado con moléculas del solvente que casi siempre es agua. Estas soluciones son llamadas baños por las industriales del ramo. La cantidad de metal depositado, que es el espesor, depende de la densidad de corriente (A/m^2), el tiempo de recubrimiento o de electrodeposición y la eficiencia del cátodo. La intensidad de corriente está determinada por el voltaje aplicado, la conductividad eléctrica de la solución de electrodeposición, la distancia entre ánodo y cátodo y la polarización.

En función del material a recubrir y de las características finales que se pretenden del recubrimiento, se utilizan distintas técnicas y materiales. Se verá seguidamente, los principales procesos de tratamiento que se llevan a cabo (Franco y Villagómez, 2011):

II.B.1 Niquelado

El niquelado produce depósitos duros y poco fáciles de pulir. Para que sea durable es necesario depositar una capa de metal relativamente gruesa, aunque a mayor grosor, mayor tendencia al descascaramiento y más irregular su superficie, pero existe la necesidad de recubrir previamente el metal a tratar con una capa de cobre para el caso del hierro y el acero (Franco y Villagómez, 2001).

El niquelado se utiliza también como una subcapa antes del acabado final, favoreciendo así la resistencia a la corrosión y a la posterior electrodeposición del metal que ofrecerá el acabado final. En el siguiente esquema se observa los principales baños de subcapas y acabados que se utilizan en los diversos procesos electrolíticos (CAR/PL, 2010):

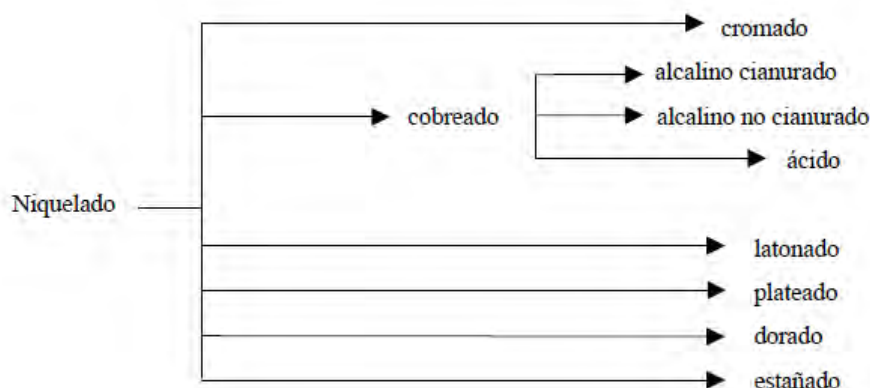
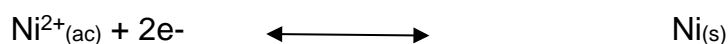


Figura 5. Esquema que muestra el niquelado electrolítico como base para el recubrimiento con otros metales.

II.B.1.2 Proceso de niquelado

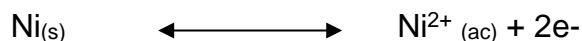
El níquel se puede aplicar directamente si la superficie del metal está perfectamente limpia y pulida (anexo I, figura 6). En el proceso de niquelado ocurre lo siguiente (Franco y Villagómez, 2011).

Los iones de níquel son reducidos a níquel metálico sobre el cátodo:



Este proceso remueve los iones níquel del electrolito en la solución. Para mantener la concentración de iones níquel constante, ánodos de níquel son usados en el baño. Los

ánodos proveen por sí mismos átomos de níquel, los cuales se oxidan de nueva cuenta a iones níquel.



Conforme a Shakashiri (1992), el baño de níquel contiene diversos solutos, cada uno tiene una función específica en el proceso que se explica a continuación:

-Sulfato de níquel ($\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): Se usa como la fuente primaria de iones níquel, porque es de las sales de níquel más baratas, muy soluble, por lo que se alcanzan altas concentraciones de la sal en el baño. Una alta concentración de iones en el baño reduce su resistencia eléctrica, una baja resistencia permite una alta densidad de corriente que fluye a través de la solución, de esta forma la capa de níquel se forma rápidamente.

-Cloruro de níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): Es agregado al baño para mejorar la disolución del ánodo, también disminuir el potencial requerido para reducir los iones níquel en el cátodo.

-Ácido bórico (H_3BO_3): Este ácido promueve un recubrimiento liso, sin él, la capa de níquel podría ser rugosa y picada, también sirve como un buffer o amortiguador para controlar el pH alrededor del cátodo. En el cátodo, el agua puede ser reducida formando iones hidróxido, estos iones hidróxido pueden precipitar los iones níquel del baño en la forma de hidróxido de níquel $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$. El ácido bórico mantiene bajo el pH del baño (menor a 5,8) para prevenir la precipitación.

La cantidad de níquel que se deposita en el cátodo se determina por la densidad de corriente (Amperes) y el tiempo (h). Bajo condiciones ideales (26,8 A) fluyendo durante 1 hora depositarán 29,4 g de níquel (1,095 g/A.h).

La solución más ampliamente utilizada es un baño caliente sin agitación, llamado baño Watts, pero se han desarrollado otro tipo de formulaciones, como, por ejemplo, las soluciones a base de sulfamatos muy utilizadas para aplicaciones donde se requiere baja tensión. En el anexo II, tabla 1 se detallan los tres diferentes tipos de baño de níquelado más conocidos.

Igual que con otros recubrimientos, pueden agregarse aditivos, como abrillantadores que hacen innecesario el pulido posterior del recubrimiento de níquel y que al mismo tiempo pueden corregir pequeños bordes de la capa base. Los aditivos también se usan para reducir la tensión superficial del baño y para darle una superficie semibrillante o brillante al recubrimiento.

Estos aditivos muchas veces son orgánicos, y normalmente no forman complejos. Para baños de níquel brillante existen sulfonatos bencénicos, sulfonatos de naftalina, sacarina,

paratoluenosulfonamida, y como los propios formadores de brillo, formaldehído, butinediol, cumarina (que, en dosis mayores a la concentración necesaria para los baños, es tóxica) y sustancias similares. En la mayoría de los casos se combinan varias de estas sustancias. Si el agua residual de estos electrolitos se mezcla con aguas residuales formadoras de complejos de otros procesos, se generan complejos de níquel muy estables que sólo con mucha dificultad pueden ser destruidos.

Puesto que los baños de níquel se filtran continuamente, se generan residuos de filtración, además de concentrados al cambiar los baños de níquel (lo que rara vez ocurre) y, desde luego, las pérdidas de la solución del baño en el arrastre hacia los enjuagues.

II.B.2 Cromado

En el cromado electrolítico se deposita una fina capa de cromo metálico sobre objetos metálicos e incluso sobre material plástico.

II.B.2.1 Depósitos de cromo

Se distinguen dos tipos de cromado según Franco (2011) y CAR/PL, (2010):

a) Cromado decorativo

El cromado decorativo se aplica a los objetos para crear un acabado brillante de espejo y para protección contra la corrosión. Está normalmente restringido a depósitos muy delgados con espesores que, promediando las bibliografías va, de 0,25 μm a 0,8 μm .

b) Cromado duro

Este proceso por lo general, sólo se aplica al acero para piezas industriales, es aplicado en grosores mucho mayores cuyo promedio va de 0,00254 cm a 0,051 cm o más. Este proceso se utiliza a menudo para ayudar a un objeto a resistir el desgaste y la rotura. El cromo se deposita principalmente a partir de baños que confieren ácido crómico (Anhídrido crómico CrO_3 que al disolverse en agua se convierte en H_2CrO_4 ya que éste último no se conoce puro) y un catalizador, el ion sulfato (SO_4^-) proporcionado por el ácido sulfúrico (H_2SO_4) agregado al baño en una relación de 75:1 a 125:1 ($\text{CrO}_3 / \text{SO}_4^-$) aunque los expertos mencionan como la relación más idónea 100:1.

La concentración de estos baños puede ser tanto diluida, que operan en 250 g/L y concentradas que operan en el rango de 400 g/L. El baño se opera a una temperatura de 32 - 43°C para cromado decorativo y de 37 a 65°C para cromo duro o funcional. La densidad de corriente del cátodo es de 10 - 20 A/dm² para trabajo decorativo y de 15 - 35 A/dm² para

romo duro, aunque con una buena agitación y un aumento de la temperatura del baño hasta unos 65°C se ha aumentado la densidad de corriente hasta 70 A/dm² en baños de alta concentración de cromo duro con el objeto de mejorar la productividad. Los baños concentrados tienen una mayor conductividad que los baños diluidos, por lo tanto, se pueden operar a menores voltajes. Los baños diluidos tienen una ligeramente mayor eficiencia de cátodo; es menos viscoso, por lo que también tiene menos pérdidas por arrastre al extraer las piezas del baño.

II.B.2.2 Ánodo

El Ánodo que es utilizado para el caso del cromado a base de cromo (VI), es una aleación de estaño (7%) con plomo, preferidas por 2 propósitos. El primero es el de trabajar como electrodo positivo, y el segundo el de ayudar a mantener la solución en balance satisfactorio, para reoxidar el cromo (III) a ácido crómico.

La presencia de una capa color café chocolate sobre el ánodo es necesario para asegurar que el cromo (III) producido por reducción electroquímica del ácido crómico en el cátodo es reoxidada y así la acumulación de cromo (III) en la solución se evita.

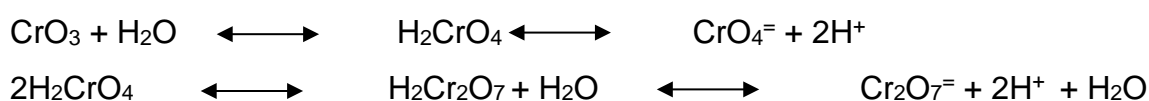
Si un ánodo no trabaja adecuadamente por contacto ineficiente, la capa café chocolate gradualmente se convertirá a amarilla por el cromato de plomo (PbCrO₄) formado.

La presencia de esta capa amarilla sobre los ánodos, nos indica una conexión eléctrica deficiente. En ninguna circunstancia deberá colocarse un ánodo sobre la barra del cátodo, ya que esta práctica puede conducir a la producción y acumulación de cromo (III) en la solución. En estos baños algo de cromo (III) debe estar siempre presente y los resultados óptimos se obtienen cuando este representa aproximadamente el 5% de la concentración del cromo (VI) (Lausmann, 2006).

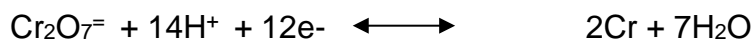
La limpieza del ánodo se logra restregándolo con cepillo de alambre, remojándolo en ácido clorhídrico o en una solución especial para limpiar ánodos de cromo.

II.B.2.3 Química del cromo (VI)

El mecanismo de deposición electrolítica del cromo (VI) sigue las siguientes reacciones múltiples:

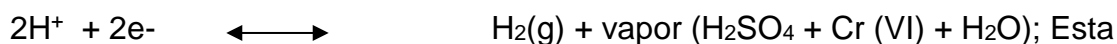


Reacción de deposición:



CAT = Catalizador, por ejemplo; sulfato SO_4^{2-} y/o fluorosilicato (SiF_6^{2-})

Reacciones colaterales:



reacción consume aproximadamente el 80% de la energía disponible.



de óxido de plomo (PbO_2) sobre el ánodo de plomo.

El proceso tradicional de formulación contiene cromo (VI) y radical sulfato (SO_4^{2-}) como único catalizador, o el proceso llamado con cocatalizador, donde se utiliza el ion fluorosilicato; el fluorosilicato de potasio, por ejemplo, tiene la ventaja de acelerar el proceso de cromado, mejor cobertura, aporta mayor brillantez, mayor tolerancia a las impurezas, etc.

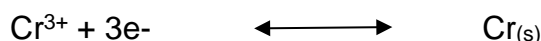
Si se agrega como catalizador secundario el fluoruro la relación en peso de $\text{CrO}_3/\text{SO}_4^{2-}$ que era de 100:1 se modifica requiriéndose de 170:1 a 210:1, con 190:1 como valor más típico. Como la concentración de cromo se mantiene igual que en los baños convencionales, la concentración de sulfatos se debe de bajar.

En este proceso de cromado se generan líquidos y lodos que luego son derivados en unas tolvas para su posterior tratamiento.

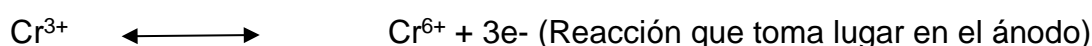
II.B.2.4 Química del cromo (III)

Son muy pocas las industrias que intentaron este cambio de tecnología, teniendo problemas en el cromado decorativo, con el acabado mate que provocan las sustancias químicas que contienen al cromo (III).

Reacción de deposición:



Reacciones colaterales:



El cromo III se suministra como sales de cromo en forma de sulfatos o cloruros.

Como las reacciones colaterales son perjudiciales a la buena marcha del proceso, existen dos métodos para poder eliminar las reacciones colaterales y estos son:

1). Proceso de celda sencilla, donde se cuenta con un mecanismo para detener la reacción si llegara a ocurrir, y un aditivo para eliminar el cromo (VI).

2). Proceso de doble celda para la reacción colateral por aislamiento de cromo contenido en la solución del ánodo, colocando cada ánodo dentro de una caja con su electrolito libre de cromo.

En resumen, los baños de cromo (III) son una buena respuesta para reducir problemas de disposición de sus residuos, menor utilización de amperaje, mayor poder de penetración, mejor cobertura y las partes a cromar se pueden colocar más juntas, favoreciendo así el proceso de producción debido a su versatilidad.

En contraparte, las desventajas de la utilización de cromo (III) es, el color oscuro del depósito sobre la pieza de trabajo (comparado con el blanco azulado del proceso de cromo (VI)), se obtiene un recubrimiento con un espesor limitado entre 20 y 25 μm , mayor costo inicial del electrolito, mayor sensibilidad a la presencia de impurezas y el control continuo de concentración de cromo (III) requerido.

II.C Lavado de piezas galvanizadas

La operación de lavado es fundamental en los procesos de recubrimientos galvánicos. El caudal de agua necesario para efectuar correctamente el lavado de las superficies tratadas es un parámetro que, normalmente, determina las dimensiones de los sistemas de gestión y tratamiento posteriores. Este caudal depende de muchos factores, y el sistema de lavado escogido debe permitir obtener la calidad del lavado con el mínimo consumo de agua, hecho que, por otro lado, también implica una reducción del caudal de las aguas residual. Uno de los factores que más influyen en los caudales de lavado es el arrastre.

Este proceso puede realizarse por inmersión de las piezas en un tanque de lavado con la solución, ya sea dentro de un tambor o por paso continuo de agua por medio de boquillas a un tanque con volumen constante con dispositivos de entrada y salida de solución de limpieza. Para el desarrollo de esta etapa del proceso se utiliza principalmente una solución diluida de ácido clorhídrico y agua, generándose agua residual con ácido clorhídrico residual.

Los desechos que se originan principalmente son desechos líquidos de las soluciones de níquel, cromo o estaño, y recipientes vacíos de los químicos usados (CAR/PL, 2010).

II.D Secado

Las piezas metálicas deben secarse, lo más rápidamente posible después de la galvanizado y lavado para evitar la aparición de manchas sobre los depósitos metálicos. El secado se puede realizar en mesas de secado, hornos de secado o por medio del rociado con aire caliente.

Para esta etapa del proceso se utiliza las mesas de madera para secado, aserrín como absorbente de la humedad de las piezas, aire a temperatura entre 85 y 90 °C, entra en contacto con el material arrastrando la humedad superficial (CAR/PL, 2010).

Como resultado de este proceso se generan principalmente vapores y desechos de aserrín.

II.E Aceitado

El objetivo principal de esta etapa es de colocar sobre la pieza una capa protectora contra la humedad del aire, dejando así también un acabado brillante. Como residuo puede producirse una pérdida de este aceite por goteo (CAR/PL, 2010).

II.F Pintado

En los talleres generalmente se realiza el procedimiento de pintado de las piezas como último paso, en el cual se pulveriza la pintura con solventes y aire. Una composición típica de los disolventes es: tolueno, benceno, xileno, acetato de butilo, acetona. Las partículas de pintura pueden contener: plomo, cromo, cinc, entre otros (CAR/PL, 2010).

Como resultado se genera ruido, material particulado y compuestos orgánicos volátiles (COV) por el uso de solventes y envases vacíos de químicos.

III PRINCIPALES CONTAMINANTES

Los impactos ambientales ocasionados por los residuos producidos en el rubro mecano-metalúrgico tienen directa relación con la naturaleza tóxica de muchos de los compuestos químicos involucrados, los cuales son los elementos base de esta industria.

A continuación, se detallan los residuos generados en los diversos procesos descritos en el apartado II, "Procesos y procedimientos":

III.A.1 Residuos generado en el decapado mecánico

En este paso, al eliminar asperezas o deformaciones superficiales y ensuciamientos gruesos, se genera grandes cantidades de residuos de pulido. Muchas veces los polvos de pulido generados no se aspiran adecuadamente porque las instalaciones de filtración generalmente están mal diseñadas, esto tiene como consecuencia que el polvo se disperse en todo el taller y llegue a contaminar los tanques de galvanizado y a generar riesgos en la salud de los trabajadores. Después de pulir las piezas, éstas deberían limpiarse con un trapo para quitar restos gruesos de pastas de pulido y ruedas de esmerilado, de esta manera, las siguientes etapas de limpieza se contaminan menos y su tiempo de vida útil aumenta. A continuación, se muestra un diagrama de balance de materiales en el tratamiento mecánico descrito:

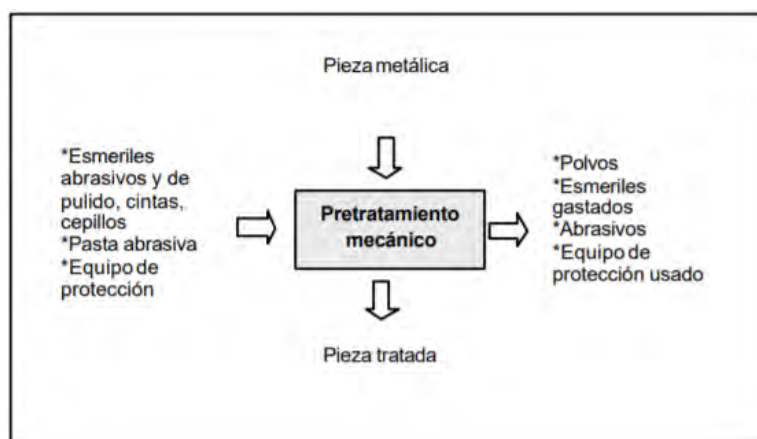


Figura 7. Diagrama de balance de materiales en el tratamiento mecánico.

Fuente: Comisión Ambiental Metropolitana, 1998.

III.A.2 Residuos generados en la etapa de desengrase

Durante esta etapa, la capa de grasa que se encuentre sobre el metal es eliminada y depositada en la superficie de las aguas de desengrase. No se recomienda la realización de un desengrase con disolventes ya que redistribuye el contaminante como una película

fin a continua de grasa sobre la pieza. En las soluciones de desengrase se acumulan principalmente dos grupos de impurezas: por un lado, aquellas partículas incorporadas al baño con las piezas en forma de suciedades, pigmentos y similares que pueden eliminarse normalmente por filtración; por otro lado, están los aceites y grasas del mecanizado y pulido previo, así como los de protección anticorrosiva provisional. Los aceites se encuentran en el baño de desengrase en forma de emulsión de gotas de tamaño muy variable de 0,1 a 100 μm y en ocasiones de 0,01 μm en función, sobre todo, del tipo de emulsionante empleado, del tipo de aceite y grasas contaminantes. Los agentes emulsionantes fuertes mantienen una gran parte del aceite en una emulsión muy fina con gotas que se encuentran por debajo de 1 μm de diámetro. Por otro lado, cuanto mayor sea el tamaño de las gotas de aceite, más fácilmente se separan de la fase acuosa debido a la diferencia de densidad, ascendiendo hasta la superficie del baño y acumulándose en la misma. En el siguiente esquema se representa el balance de materiales presentes en esta etapa:

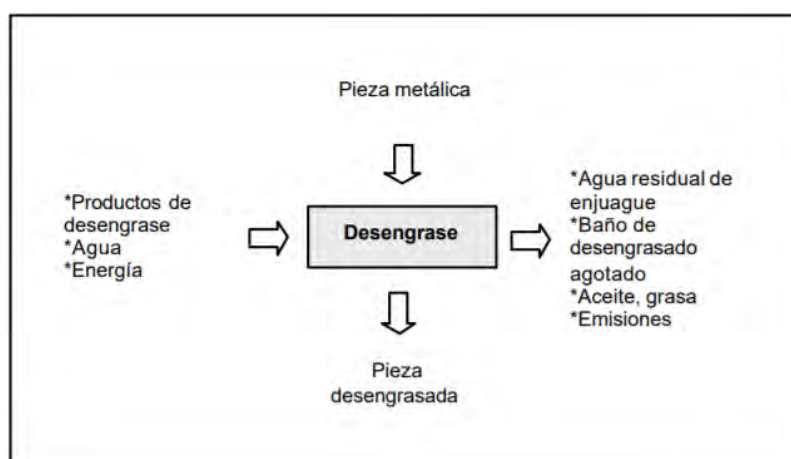


Figura 8. Diagrama de balance de materiales en la operación de desengrase acuoso.

Fuente: Comisión Ambiental Metropolitana, 1998.

III.A.3 Residuos generados en el proceso de decapado

En cualquier caso, los efluentes procedentes de los baños de decapado representan un grave problema medioambiental al tratarse de un residuo que contiene nitratos, fluoruros, elevado contenido de metales pesados y cianuro. El término "cianuro" se refiere a una de las tres clasificaciones de cianuro (ver anexo I, figura 9), y es fundamental para definir la clase de cianuro que se va a retirar en una planta de tratamiento, las tres especies de cianuro son: (1) el cianuro total que incluye complejos fuerte de metal-cianuro de hierro y cianuros WAD (cianuros disociables en ácido débil); (2) cianuro WAD, especies de cianuro liberadas con un pH moderado (pH 4,5) como HCN y CN^- acuosos y (3) cianuro libre, que

incluye el ion de cianuro no complejo (CN^-) y cianuro de hidrógeno gaseoso o acuoso (HCN).

Las problemáticas medioambiental que pueden presentar los procesos de decapado en una inadecuada gestión de residuos son:

• Emisiones gaseosas durante el proceso:

-Óxidos de nitrógeno (NO_x), dado que este compuesto forma vapores a temperatura ambiente, es común que se encuentre en el aire de los lugares de trabajo donde se utiliza.

-Óxidos de azufre (SO_x), aunque a temperaturas menor a 20°C , su presencia se debe usualmente a la generación de neblinas o aerosoles. Por absorción de SO_3 sobre humedad o por dispersión del ácido en forma líquida en el aire.

-Cloruro de hidrogeno gaseoso en forma de gas ($\text{HCl}_{(g)}$), también se lo encuentra en neblinas formando parte del material particulado ($\text{HCl}_{(p)}$).

-Cianuro de hidrogeno gaseoso ($\text{HCN}_{(g)}$), también se lo encuentra en neblinas formando parte del material particulado ($\text{HCN}_{(p)}$).

• Emisiones líquidas:

- Alta corrosividad, peligrosa para el medio ambiente y los colectores.

• -Carácter tóxico en algunos casos de los aditivos de decapado.

-Contenidos de metales no féreos (cinc, cobre, etc.) en los baños de decapado.

-Alta salinidad y carga orgánica media de los efluentes provenientes del tratamiento fisicoquímico de los baños agotados.

Aparte de los graves problemas medioambientales, aparecen también importantes deficiencias en la operación de decapado debido a que las condiciones operativas en los baños no son estables y cada cierto tiempo se requiere parar para limpiar y ajustar su composición.

En la figura 10, se representa el balance de materiales pertenecientes a este proceso:

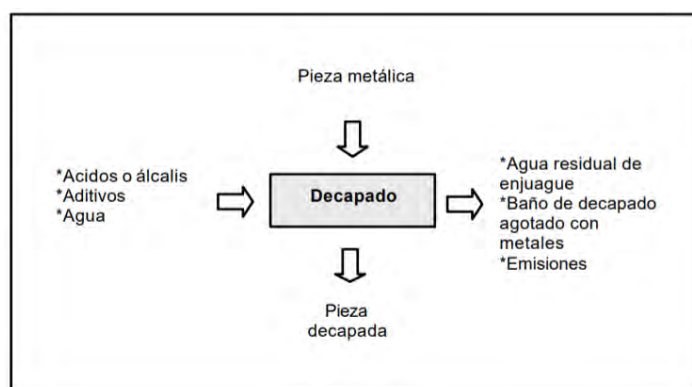


Figura 10. Diagrama de balance de materiales en la operación de decapado.

Fuente: Comisión Ambiental Metropolitana, 1998.

III.A.4 Residuos generados en la etapa de niquelado

Uno de los principales generadores de residuos son las aguas provenientes del lavado posterior a la pieza que ha salido del tanque de niquelado electrolítico. Por lo tanto, es necesario dejar escurrir la pieza el tiempo suficiente para generar la mínima cantidad de residuos por arrastre. Los tanques de lavado al llegar al límite para su descarga o tratamiento, contiene presencia de ácidos, y el filtrado de estos tanques durante el tratamiento genera lodos con presencia de níquel principalmente. Si el agua residual de estos electrolitos se mezcla con aguas residuales formadoras de complejos de otros procesos, se generan complejos de níquel muy estables que sólo con mucha dificultad pueden ser destruidos. Puesto que los baños de níquel se filtran continuamente, se generan residuos de filtración, además de concentrados al cambiar los baños de níquel (lo que rara vez ocurre) y, desde luego, las pérdidas de la solución del baño en el arrastre hacia los enjuagues. A continuación, se describen las distintas corrientes residuales generadas del proceso de niquelado:

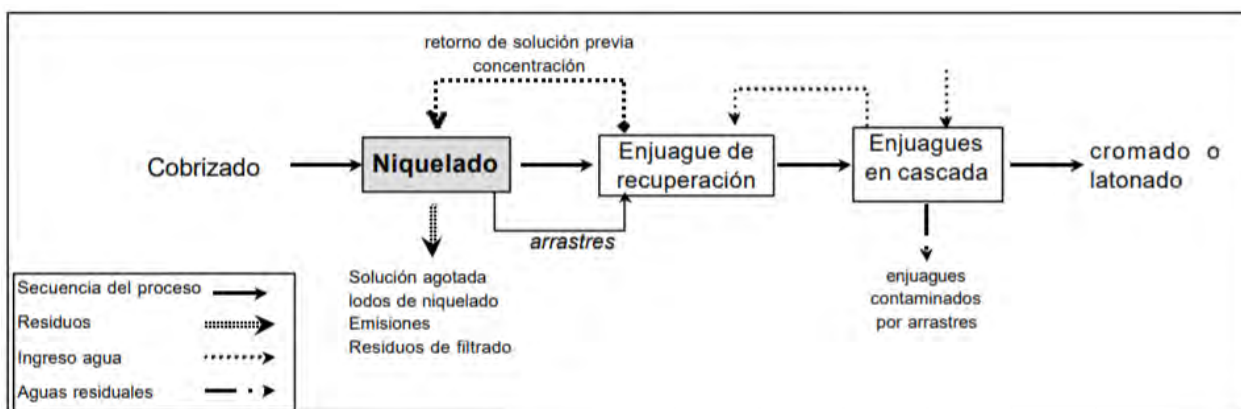


Figura 11. Diagrama de proceso de niquelado, Fuente: Comisión Ambiental Metropolitana, 1998.

III.A.5 Residuos generados en la etapa de cromado

Durante el proceso de cromado ocurre un sobre potencial en la capa superficial de la pieza a cromar, a causa de reacciones de óxido-reducción y diferencias de concentración, lo que genera una separación simultánea de hidrógeno que el baño emite como gas y que arrastra fracciones del baño. Algunas empresas que cuentan con equipos de control de emisiones a la atmósfera aspiran y condensan estas emisiones, y las devuelven al baño después de haberlas regenerado. Al agregar al electrolito agentes tensoactivos fluorados y espumantes, se evita que la solución salpique fuera del tanque y se reducen pérdidas por evaporación de la solución de cromado tóxica. Después del cromado, las piezas se lavan,

generalmente, en un enjuague permanente o de recuperación y después en uno o dos enjuagues en cascada. Como la concentración del electrolito en el enjuague permanente se incrementa, debido a los arrastres, este se emplea para rellenar el baño de cromo, a fin de recuperar el electrolito arrastrado y reponer el volumen del baño que se ha evaporado.

Debido a la toxicidad de los compuestos solubles de cromo (VI), durante el cromado y en el tratamiento de los residuos y aguas residuales generados en este proceso, se deben seguir normas especiales de seguridad en el trabajo y de protección ambiental.

Las aguas residuales generadas de este proceso deben tratarse a fin de reducir el cromo (VI) a cromo (III), menos tóxico, este proceso generalmente se hace con bisulfito de sodio.

Los principales residuos que se generan son lodos de concentrado del tanque del baño, aguas de enjuague ácidas contaminadas por arrastres, emisiones de cromo gaseoso, como material particulado y lodos del sistema de tratamiento, tal como se presentan en el siguiente diagrama:

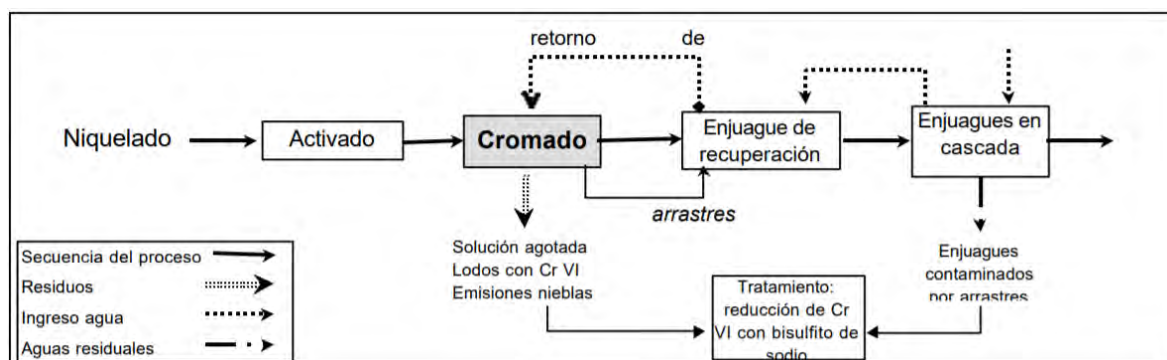


Figura 12. Proceso de cromado. Fuente: Comisión ambiental Metropolitana, 1998.

En el anexo II, tabla 2 y 3, se detalla la distribución de los contaminantes en el ecosistema, según la corriente residual.

Reviste singular importancia la utilización de factores de emisión, que correlacionan unidades de producción industrial con los correspondientes contaminantes, vertidos a los medios atmósfera, agua y suelo (World Health Organization. Assessment of Sources of Air, Water and Land Pollution, Geneva, 1993).

IV EFECTOS

Tanto los humanos, como las plantas y los animales dependen de ciertos metales como micronutrientes. De estos, muchos son esenciales a bajos niveles de concentración, pero tóxicos en cantidades elevadas.

El cromo (III) es esencial para mantener normales los niveles de glucosa y lípidos en la sangre. La falta o exceso de este metal puede ocasionar anomalías biológicas (Klaassen, 2008). El níquel es esencial para la síntesis activa de ureasa en células vegetales. En el cuerpo humano las concentraciones más altas se encuentran en los ácidos nucleicos, particularmente el ARN, y se cree que está involucrado de alguna manera en la estructura o función de las proteínas (Al-Fartusie y Mohssan, 2017). El níquel ayuda a la absorción de hierro, así como a la adrenalina y al metabolismo de la glucosa, las hormonas, los lípidos y la membrana celular, mejora la resistencia ósea y también puede desempeñar un papel en la producción de glóbulos rojos (Kumar and Trivedi, 2016).

El cianuro es producido por algunas bacterias, hongos y algas; encontrándose en numerosos alimentos y plantas; estudios revelan que su producción es fundamental para la supervivencia (Zagrobelny, Bak y Moller, 2008).

La concentración y la especiación de estos elementos, tanto en el ambiente acuático como terrestre, es relevante para definir su grado de contaminación y probable toxicidad.

En Comodoro Rivadavia, debido a la industrialización y a una inadecuada gestión de urbanización, la población convive con los impactos generados por las industrias. Las mismas provocan un aumento de concentraciones de cromo, níquel y cianuros principalmente, en el entorno urbano.

Un tratamiento deficiente o un vertido directo al ambiente y la acumulación pueden influenciar de forma intensa, y de manera local los contenidos de elementos traza en el agua, en el aire, el suelo, y en el polvo (ya que una gran parte del polvo se deriva por la suspensión de las partículas diminutas del suelo). Los sedimentos, el polvo transportado y almacenado en ambientes urbanos, tienen el potencial de suministrar una carga considerable de metales pesados a las aguas receptoras, especialmente si se modifican las condiciones ambientales. En cambio, el cianuro en el aire está presente principalmente como cianuro de hidrógeno gaseoso. Una pequeña porción del cianuro en el aire está presente como pequeñas partículas de polvo. Este cianuro de hidrogeno particulado eventualmente se deposita sobre el suelo y el agua.

El cianuro de hidrogeno gaseoso es difícil de remover del aire por deposición, o a través de la lluvia o la nieve; por lo que es de suma importancia el conocimiento de la movilidad, tasa de sedimentación, y acumulación de las partículas sedimentables, asociados a contaminantes. Es imprescindible para predecir tanto el destino de las sustancias que han sido introducidas al mar, así como cualquier riesgo asociado con su presencia (Baptista, 2005).

La presencia prolongada de los contaminantes en el medio urbano y su cercanía a la población humana aumenta significativamente la exposición a los metales por inhalación, ingestión, y el contacto dérmico (Suryawanshi, Rajaram y Bahanarkar, 2016).

IV. A. Evaluación y manejo de los riesgos del cianuro

Las evaluaciones completas del riesgo exigen especificaciones detalladas de las condiciones inherentes al sitio. En el caso del cianuro, su uso varía tanto que el riesgo puede evaluarse significativamente, sólo si se consideran los procedimientos operativos inherentes a un sitio en particular. No obstante, es posible describir los peligros que representa el cianuro y las posibles exposiciones (Ligsdon, Hagelstein y Muder, 2001).

IV.A.1 Toxicidad y epidemiología del cianuro en seres humanos

Los seres humanos pueden estar expuestos al cianuro mediante inhalación, ingestión o absorción a través de la piel. El cianuro de hidrogeno gaseoso es la forma más toxica para los mamíferos, resultando un veneno de acción rápida y potente con una muy pronunciada dependiente en la curva dosis-respuesta, afectando principalmente los sistemas nerviosos cardiovasculares, respiratorios y centrales, por lo que puede matar a una persona en cuestión de minutos.

La toxicidad del cianuro se debe a que tienen gran afinidad por el hierro (III), por lo que se une al grupo hemo que contiene hierro del citocromo a3, componente del paso final en la cadena de transporte electrónico mitocondrial, impidiendo que reaccione con el oxígeno, cesando así la respiración mitocondrial, la generación de energía, y se producen la muerte rápida de la célula (Dasgupta, 2010 y Thomas, 2000).

Cuando el sistema respiratorio deja de nutrir a las células con oxígeno, causa una respiración rápida y profunda, seguida por convulsiones, pérdida del conocimiento y asfixia. El antídoto más común es el nitrito de amilo, que puede administrarse en forma oral o por inyección.

Aunque hay muchas fuentes diarias de exposición al cianuro, este no se acumula en los tejidos, porque en el cuerpo el cianuro absorbido reacciona con tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) en presencia de enzimas, para producir tiocianato (SCN^-); un compuesto menos tóxico, que se excreta en la orina durante varios días. No hay evidencia de que el cianuro sea teratogénico, mutagénico, carcinogénico, en los seres humanos, animales y organismos acuáticos (Logsdon et al., 2001).

La concentración máxima establecida para la protección de la salud pública en agua potable, por la Agencia de protección ambiental de Estados Unidos (EPA), es de 0,2 ppm de cianuro; mientras que la Unión Europea tiene un límite aún menor de 0,05 ppm. La concentración máxima permitida en las aguas minerales es 0,070 ppm; este límite es el mismo que establece la Organización Mundial de la salud en el agua potable (WHO).

IV.A.2 Exposición de los trabajadores

Los trabajadores son quienes tienen mayor probabilidad de estar expuestos al peligro. La posibilidad de que entre en contacto vía dérmica o por inhalación de cianuro en la planta, es durante la recepción, descarga, manipulación, almacenamiento, en el proceso de pretratamiento de limpieza de los materiales; y en el proceso de electrodeposición. Si se mantiene alto nivel de alcalinidad (pH de 10,5 o superior), casi todo el cianuro libre se encuentra está presente como CN^- en la solución. En tales condiciones, la volatilidad del cianuro de hidrógeno de las soluciones es bajo, de manera que el riesgo de inhalación para los trabajadores es manejable (Logsdon et al., 2001).

La forma más tóxica del cianuro es el cianuro de hidrógeno gaseoso. La Conferencia Norteamericana de Higienistas Industriales Gubernamentales (ACGIH) establece el límite de umbral tope en 4,7 ppm de cianuro de hidrógeno para el aire, en concentraciones de 20 a 40 ppm se puede observar cierto malestar respiratorio después de varias horas. La muerte ocurre en pocos minutos con concentraciones por encima de aproximadamente 250 ppm en el aire. Para el cianuro libre (HCN y CN^-) la dosis letal en humanos por ingestión o inhalación varía entre 50 y 200 mg (1 a 3 mg de cianuro libre por kg. de masa corporal). La dosis letal por absorción dérmica es considerablemente mayor, alrededor de 100 mg por kg. de peso corporal (Klaassen, 2008).

La intoxicación aguda tiene cuatro fases: excitación, depresión, convulsiones y parálisis. La intoxicación sub aguda se expresa mediante cefaleas, angustia, insomnio, anorexia y disnea, todas ellas rápidamente reversibles.

IV.A.3. Toxicología e impactos ambientales

Los materiales peligrosos afectan no sólo a los seres humanos, sino también a los receptores ecológicos o ambientales, entre los que se encuentran: los mamíferos, los anfibios; las aves y los peces.

Los complejos débiles de cianuro, con frecuencia denominados cianuros “disociables en ácidos débiles” o WAD, pueden disociarse en solución y producir concentraciones ambientalmente significativas de cianuro libre. El grado de disociación de estos complejos depende en gran medida del pH de la solución, por lo que si son arrojados a efluentes con carácter ácido liberan al ambiente ácido cianhídrico gaseoso, por ello, estas especies se consideran como las más significativas toxicológicamente.

La velocidad a la cual los complejos se disocian y liberan cianuro libre en la solución depende de varios factores, entre ellos, la concentración inicial del complejo de cianuro, la temperatura, la intensidad de la luz, especialmente de la radiación ultravioleta y el pH de la solución como se lo ha mencionado anteriormente. Sin embargo, también estas son las formas más sencillas de eliminación en solución, mediante no solo elaborados procesos de tratamiento, sino también por mecanismos naturales de atenuación. En el anexo I, figura 13, se esquematiza las relaciones entre las formas del cianuro y los procesos que las controlan (Logsdon, et al., 2001).

La formación de cianocompuestos metálicos tienen mayor persistencia en el medio ambiente, por lo que se degradan mucho más lentamente que el cianuro WAD. En condiciones químicas y físicas normales persisten más tiempo, hasta que las condiciones del medio permitan su movilidad, ya sea mediante por lixiviación, o por escorrentía contaminado algún recurso hídrico.

La biodisponibilidad del cianuro se debe al fuerte enlazamiento con lo iones metálicos de la materia viva, por lo que pueden ser absorbidos mediante la ingesta, por inhalación o vía dérmica, resultando tóxicos para la biota.

IV.B Evaluación y manejo de los riesgos de los metales pesados

Los contaminantes pueden abandonar un suelo por volatilización, disolución, lixiviación o erosión, y pasar a los organismos, lo que normalmente ocurre cuando se encuentran en formas más o menos soluble.

El riesgo está íntimamente relacionado con la facilidad con la que los metales potencialmente tóxico biodisponibles entren por distintas vías al ecosistema.

IV B.1 Cromo

IV.B.1.1 Toxicidad y epidemiología en seres humanos

Las tres formas principales del cromo son: cromo metálico, cromo (III) y (VI). Cada uno de los estados de oxidación mencionados tiene muy diferentes propiedades biológicas y químicas. El cromo (III) es más estable, formando sustancias relativamente insolubles, tiene una toxicidad relativamente baja y no atraviesa las membranas celulares. Por el contrario, el cromo (VI) es muy soluble y móvil en agua, penetran en las membranas celulares y presenta una alta toxicidad. (González et al., 2003).

Las vías de ingreso son por inhalación, ingestión y contacto cutáneo. Una vez inhalado el cromo, cierta cantidad de cromo entra al cuerpo a través de los pulmones. Algunas formas de cromo pueden permanecer en los pulmones durante años. Respirar niveles altos de cromo (VI) produce irritación del revestimiento interno de la nariz, úlceras nasales, secreción nasal y problemas respiratorios tales como asma, tos, falta de aliento o respiración jadeada. Las concentraciones de cromo en el aire que producen estos efectos pueden ser diferentes para las distintas especies de cromo; los efectos del cromo (VI) ocurren a concentraciones mucho más bajas que los del cromo (VI).

Un pequeño porcentaje del cromo que se ingiere entrará al cuerpo a través del tubo digestivo. Los efectos principales que se observa en animales que ingieren compuestos de cromo (VI) son irritación y úlceras en el estómago e intestino delgado y anemia. Los compuestos de cromo (III) son mucho menos tóxicos y no parecen causar estos problemas.

Cuando la piel entra en contacto con cromo, pequeñas cantidades de cromo entrarán al cuerpo. El contacto de la piel con ciertos compuestos de cromo (VI) puede producir úlceras en la piel. Algunas personas son muy sensibles al cromo (III) y (VI), manifestando enrojecimiento e hinchazón grave de la piel.

Una vez que ingresa el cromo (VI) es transformado a cromo (III) en el cuerpo. La mayor parte del cromo abandona el cuerpo en la orina dentro de una semana, aunque parte puede permanecer en las células durante años (Agency for Toxic Substances and Disease Registry [ATCDR], 2008).

La dosis letal cincuenta (DL₅₀) en el hombre, de un cromato soluble, es de unos 50 mg/Kg. A partir de 1-2 mg de cromo (VI)/Kg puede ocasionar una insuficiencia renal aguda. La intoxicación aguda por la ingesta de una sal de cromo produce un cuadro gastrointestinal en forma de vómitos, dolores abdominales, diarreas, y hemorragias intestinales. Se han descrito casos de muerte, por colapso cardiocirculatorio. Si el paciente sobrevive, puede

aparecer una insuficiencia renal aguda debido a necrosis tubular aguda. También puede ocasionar un fallo hepático, coagulopatía, o hemólisis intravascular.

La EPA ha establecido un nivel de contaminación máximo de 0,1 mg/L, para la cantidad total de cromo en el agua potable. La Administración de Drogas y Alimentos (FDA), ha determinado que los niveles de cromo en el agua en botella no deben exceder 0,1 mg/L.

IV.B.1.2 Exposición de los trabajadores

La Administración de Salud y Seguridad Ocupacional (OSHA), ha establecido límites legales en el aire del trabajo de 0,005 mg/m³ para cromo (VI), 0,5 mg/m³ para cromo (III), y 1.0 mg/m³ para cromo metálico como promedios durante una jornada diaria de 8 horas. No se observan intoxicaciones agudas en exposiciones industriales. La exposición crónica genera problema de salud; lo más común que ocurre en trabajadores expuestos al cromo involucra a las vías respiratorias, dermatitis, irritación de las mucosas, desarrollo de alergias respiratoria, y cáncer tanto bronquial como de senos paranasales por compuestos de cromo (VI), fundamentalmente los menos solubles como el cromato de calcio (CaCrO₄), de estroncio (SrCrO₄) y cinc (ZnCrO₄) (Albiano, 2011 y Klaassen, 2008).

Estudios epidemiológicos en humanos han informado un consistentemente aumento en el riesgo de cáncer de pulmón, entre los trabajadores expuestos al cromo, incluyendo el cromo (III) y (VI). Algunos estudios sugirieron que la exposición al cromo, en trabajadores de galvanoplastia -entre otros- están asociados con la leucemia y el cáncer de hueso (ATSDR, 2008, y Klaassen C.D., 2008). En el listado de la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IACAR) está catalogado en el grupo I, por ser carcinógeno y teratógeno para el hombre (Albiano, 2011).

IV.B.1.3 Toxicología e impactos ambientales de cromo

El cromo entra al ambiente por una falta de gestión adecuada de residuos generados, ya sea durante su tratamiento, o disposición final (mediante efluentes, pérdidas por incineración, lixiviación de un relleno sanitario, o de seguridad). La forma química dependerá del material orgánico (aceptor de electrones) en las aguas, pues, si está en grandes cantidades, el cromo (VI) se reducirá a cromo (III), el cual se podrá absorber en partículas o formar complejos insolubles (ver anexo I, figura 14). Estos pueden permanecer en suspensión cerca del sitio de entrada al ambiente, ser transportados al océano, o bien precipitar y ser incorporados a los sedimentos (Pérez y Gilling, 2001).

En lo que respecta al cromo (III), el potencial redox del cromo (VI) a (III) es lo suficientemente alto, por lo que sólo unos pocos oxidantes presentes en los sistemas naturales, son capaces de oxidarlo a cromo (VI), lo cual sucede en presencia de agentes oxidantes como, por ejemplo: manganeso, materia orgánica (humos), en suelos con una humedad relativa del 85 % y/o alcalinos (Kumfral, 2007).

El cromo (VI) soluble en suelos neutros o alcalinos está presente principalmente como Na_2CrO_4 . El CaCrO_4 , BaCrO_4 y PbCrO_4 son ejemplos de cromatos moderadamente solubles. Una forma dominante de cromo (VI) en los suelos más ácidos ($\text{pH} < 6$) resulta ser HCrO_4^- , cuyas formas más móviles de cromo en los suelos, son iones CrO_4^{2-} y HCrO_4^- , aumentando así la biodisponibilidad de cromo (VI) en el suelo, contaminando los recursos hídricos, intoxicando a animales, plantas, y organismos.

El factor de bioconcentración de cromo (VI) en peces son bajos, alrededor de 1, sin embargo, una vez en el organismo, parece que el cromo absorbido se reduce a cromo (III) estable, generando una acumulación de cromo total hasta alcanzar un factor de unas 100 veces la concentración en el agua (International Programme on Chemical Safety [IPCS], 1988).

En las plantas la intoxicación por cromo genera clorosis; un estudio evaluó el efecto del cromo (III) y (VI) en el crecimiento y producción en el maíz. Los resultados indicaron que las plantas irrigadas con cromo (III) presentaron un mayor crecimiento en relación con las que crecieron con cromo (VI). Sin embargo, las plantas crecidas con cromo (VI) presentaron clorosis (disminución en la concentración de clorofila en un 84%), una disminución de la actividad enzimática, y la muerte antes de terminar su ciclo biológico. Por lo que respecta al cromo acumulado en las plantas de maíz, éste se acumuló en las raíces en un 91% con cromo (III) y 97% con cromo (VI). En la parte aérea la acumulación fue de 1,5% y en el tallo 1% (González et al., 2006).

IV B.2 Níquel

IV.B.2.1 Toxicidad y epidemiología en seres humanos

El níquel puede entrar al cuerpo vía respiratoria, por ingestión, y vía dérmica. La cantidad de níquel que llega a los pulmones y pasa a la sangre, depende del tamaño de la partícula. En función del tamaño pueden llegar a la nariz o al pulmón permaneciendo un largo tiempo. Mientras más solubles en agua son las partículas de níquel, mayor es la cantidad absorbida a través de los pulmones. Algunas de estas partículas pueden abandonar los pulmones por digestión o vía expectora (ASTDR, 2005).

Al ingerir agua que contiene níquel, la cantidad de níquel que pasará al cuerpo a través del estómago y los intestinos será más alta que si come alimentos que contienen una cantidad similar de níquel.

Una pequeña cantidad de níquel puede entrar a la corriente sanguínea a través de la piel. Una vez dentro del cuerpo, una pequeña parte de níquel entra a la sangre, se distribuye a todos los órganos, pero principalmente a los riñones. La mayor parte abandona el cuerpo rápidamente mediante la orina y las heces (ASTDR, 2005).

El contacto dérmico puede dar lugar a dermatitis en los sitios de piel descubierta, en tanto la inhalación puede ocasionar irritación del tracto respiratorio y asma (Albiano, 2011).

IV.B.2.2 Exposición de los trabajadores

Se ha reportado que exposiciones prolongadas a níquel soluble a concentraciones del orden de 1 mg/m^3 , pueden causar un marcado incremento en el riesgo relativo de cáncer pulmonar; pero el riesgo relativo en trabajadores expuestos a niveles medios de níquel cerca de $0,5 \text{ mg/m}^3$, es de aproximadamente 1 (riesgo mínimo).

Los compuestos de níquel están clasificados como carcinógenos humanos del grupo I por la IARC (1990), en base a los datos en animales y pruebas suficientes de carcinogenicidad. Varios estudios de trabajadores expuestos a diversos compuestos de níquel mostraron un riesgo elevado de muerte por cáncer de pulmón y nasales (Albiano, 2011). Trabajadores que tomaron agua que contenía altos niveles de níquel sufrieron dolores de estómago y efectos adversos en la sangre y los riñones (ASTDR, 2005).

IV.B.2.3. Toxicología e impactos ambientales

Níquel puede ser liberado mediante efluentes al medio líquido y gaseoso, y así mismo acumularse en los fangos. El níquel que se origina en las chimeneas de las plantas se adhiere a pequeñas partículas de polvo; una gran cantidad de níquel liberado al ambiente termina en el suelo o en el sedimento, en donde se adhiere fuertemente a partículas que contienen hierro o manganeso. Las condiciones ácidas favorecen la movilización del níquel en el suelo y facilitan su filtración hacia el agua subterránea.

El níquel puede entrar a un medio acuático mediante la eliminación de la atmósfera, por la lixiviación de residuos, escorrentía superficial, o por vertido de residuos industriales. El destino del níquel en agua dulce y agua de mar se ve afectado por varios factores, incluyendo el pH, fuerza iónica, el tipo y concentración de los ligando orgánicos e

inorgánicos, y la presencia de superficies sólidas para la adsorción, quedando biodisponibles para los organismos acuáticos (WHO, 2005).

Hay estudios que demuestran que algunas plantas pueden incorporar y acumular níquel. Sin embargo, se ha demostrado que el níquel no se acumula en pequeños organismos, que habitan terrenos tratados con lodo que contiene níquel (ATSDR, 2005). En la vida silvestre, el níquel se encuentra en muchos órganos y tejidos debido a la absorción de la dieta por los animales herbívoros y sus depredadores carnívoros. Sin embargo, los factores de acumulación en diferentes niveles tróficos de las cadenas alimentarias acuáticas sugieren que la biomagnificación de níquel a lo largo de la cadena alimentaria, por lo menos en los ecosistemas acuáticos, no se produce (WHO, 2005).

V. LEGISLACIÓN

En la presente sección se desarrolla una descripción del Marco Legal Ambiental Aplicable. En primer lugar, y como norma suprema de nuestro ordenamiento jurídico, cabe mencionar los aportes de nuestra Constitución Nacional a los temas ambientales.

En tal sentido, a través de la reforma de la Constitución Nacional del año 1994 se incluyó dentro del Capítulo Segundo “Nuevos Derechos y Garantías” artículo que aborda directamente la cuestión ambiental y su protección, a saber:

Artículo N° 41:

“Todos los habitantes gozan del derecho a un ambiente sano, equilibrado, apto para el desarrollo humano y para que las actividades productivas satisfagan las necesidades presentes sin comprometer las de las generaciones futuras; y tienen el deber de preservarlo. El daño ambiental generará prioritariamente la obligación de recomponer, según lo establezca la ley”. “Las autoridades proveerán a la protección de este derecho, a la utilización racional de los recursos naturales, a la preservación del patrimonio natural y cultural y de la diversidad biológica, y a la información y educación ambientales”. “Corresponde a la Nación dictar las normas que contengan los presupuestos mínimos de protección, y a las provincias, las necesarias para complementarlas, sin que aquéllas alteren las jurisdicciones locales”. “Se prohíbe el ingreso al territorio nacional de residuos actual o potencialmente peligrosos, y de los radiactivos”.

En materia ambiental las facultades son concurrentes en entre nación y provincias, con un criterio de complementariedad. Correspondiendo a la Nación el dictado de las normativas de presupuestos mínimos que incluyan niveles mínimos de protección y a las provincias las facultades de complementar o enriquecer dichas normativas no pudiendo legislar por debajo de estos niveles, sin que aquellas alteren la jurisdicción local (Art 41 CN).

Actualmente conviven dos leyes nacionales ambientales de residuos peligrosos los cuales abarcan nuestros contaminantes a tratar, la ley 24051 (residuos peligrosos) y la ley 25612 (residuos industriales y de actividades de servicio). En ésta última se vetó el capítulo penal y la disposición que derogaba a la ley 24051.

A nivel local está la ordenanza la Ordenanza N.º 7283/00 manifiesta la adhesión a la Ley Nacional N.º 24051 mediante los cuales se establece y reglamenta la generación,

manipulación, transporte, tratamiento y disposición final de residuos peligrosos; quedado sujetos a las disposiciones de la presente ordenanza, cuando se tratare de residuos generados o ubicados en lugares sometidos a jurisdicción municipal. En lugares sometidos a jurisdicción nacional o, aunque ubicados en territorio de una provincia estuvieren destinados al transporte fuera de ella, o cuando, a criterio de la autoridad de aplicación, dichos residuos pudieren afectar a las personas o el ambiente más allá de la frontera de la provincia en que se hubiesen generado, o cuando las medidas higiénicas o de seguridad que a su respecto fuere conveniente disponer, tuvieren una repercusión económica sensible tal, que tornare aconsejable uniformarlas en todo el territorio de la Nación, a fin de garantizar la efectiva competencia de las empresas que debieran soportar la carga de dichas medidas.

Como lo marca la ley 24.051 será considerado un residuo peligroso, según lo dispuesto el artículo 2, todo residuo que pueda causar daño, directa o indirectamente, a seres vivos o contaminar el suelo, el agua, la atmósfera o el ambiente en general. A los efectos de esta ley, en particular los residuos de cianuros, cromo y níquel son considerados como residuos peligrosos debido a sus características de toxicidad, reactividad y por su toxicidad extrínseca del residuo (lixiviación) y se los categoriza a los mismo mediante diferentes corrientes. En el anexo II, tabla 4 y tabla 5

se detallan las características más relevantes, como también, la categorización de estos residuos, los cuales están reglamentados por el decreto 831/93, anexo IV.

A sabiendas que el ambiente se ha convertido en un bien jurídico protegido, generándose regulaciones jurídicas, categorías normativas y leyes; en este trabajo, el análisis del marco legal ambiental comprende normas ambientales de diversos grados y órdenes, y las mismas han sido agrupadas en las siguientes áreas temáticas, siendo la autoridad de aplicación el ente que establece los límites de permisos de vertido y/o emisión de plantas de tratamiento como así también la disposición final en los certificados ambientales (anexo I de la ley N°24051).

Agrupación según las áreas:

- A. El agua y sus efluentes contaminantes y tóxicos
- B. El aire – Emanaciones contaminantes y tóxicas
- C. El suelo – Contaminantes del suelo

A continuación, se detallan los marcos legislativos y las normas aplicadas a los diferentes ambientes de la contaminación según lo marque la jurisdicción.

Leyes de presupuestos mínimos de protección ambiental:

Ley 26994. -Código Civil y Comercial de la Nación. Norma ambiental.

Regula íntegramente al “ambiente” como bien jurídico protegido. Artículos 1,2,3: Referencia a las fuentes del derecho, interpretación y coherencia. Artículos: 14 y 240: Derechos de incidencia colectiva -Limita a los derechos individuales, pues su ejercicio (el individual) a pesar de ser legítimo, no debe dañar los ecosistemas, la biodiversidad, los valores culturales, el paisaje porque los mismos son considerados patrimonio de la colectividad-. Artículo 1757 y 1758: Responsabilidad derivada de la intervención de cosas y de ciertas actividades riesgosas. Art. 2078.- Facultades y obligaciones del propietario.

Ley 25612 -Gestión Integral de Residuos Industriales y Actividades de Servicio.

Ley 25675 - Preservación y Protección de la Diversidad Biológica.

Ley 25688- Preservación de las aguas y su aprovechamiento integral.

Ley 25831 Garantizar el derecho de acceso a la información

Normativas por Ambientes

V.A. El agua y sus efluentes contaminantes. El agua y sus efluentes y tóxicos

V.A.1 Orden Nacional

Decreto 831/93, reglamentación de Ley 24051. Residuos Peligrosos (anexos II y III - tablas 1 al 8 -Calidad Ambiental de los receptores.

Anexo II del decreto reglamentario 831/93, establece entre otras cosas, los niveles guías de calidad de agua para consumo humano y para sistemas naturales de agua dulce y salada protegiendo de esta forma la vida acuática. También tiene en cuenta los diferentes usos del agua como irrigación, bebida de ganado, recreación, y para pesca industrial. En el anexo II de este trabajo, la tabla 6 a la tabla 11 muestran los valores máximos permitidos en la República Argentina de cromo, níquel y cianuro presente en la ley, los cuales son comparados con los valores establecidos por la EPA. El anexo III, establece los lineamientos para la fijación de los estándares de calidad de aguas para constituyentes peligrosos, el anexo IV identifica un residuo peligroso, anexo V detalla los límites establecidos para los parámetros físicos y técnicas analíticas y el anexo VI establece límites para los parámetros químicos de los barros, como así también las técnicas analíticas.

Resolución 97/01 - Reglamento para el Manejo Sustentable de Barros Generados en Plantas de Tratamiento de Efluentes Líquidos-.

Regula el tratamiento, disposición final y control de calidad de barros generados en plantas de tratamiento de efluentes cloacales, mixtos cloacales- industriales, industriales, agroindustriales y/o especiales, carece a la fecha de un marco regulatorio para asegurar su gestión ambientalmente sustentable.

La resolución está comprendida entre otros con; título III: Tipología de barros, título VI: Formas de uso y disponibilidad final, Título V: Aptitudes diferenciales para el uso y la disposición final, título VI: -Requerimiento y restricciones de uso, disposición final y transporte. anexo I: Listado de Barros Excluidos, anexo II: Diagrama de flujo, anexo III: Determinación de metales sobre barros y valores límites y condiciones básicas para relleno sanitario (determinaciones sobre matriz).

V.A.2 Orden Provincial

Decreto de vuelcos, con reglamentación del permiso de vertido, canon, entre otros, según lo normado por la Ley XI N.º 35, reglamentado por el decreto N.º 1540/16, de no estar en condiciones de cumplir con lo establecido en el presente reglamento, deberán acordar con la Autoridad de Aplicación un régimen de adecuación, mediante la suscripción de un Convenio de Gestión de Permiso de Vertido/Gestión de Efluentes Líquidos conforme lo previsto en la Ley XVII N.º 88 (artículo 120).

Ley XI N.º 35 (ant. 5439/06) Código Ambiental de la Provincia de Chubut, tiene como objeto la preservación, conservación, defensa y mejoramiento del ambiente de la Provincia, estableciendo los principios rectores del desarrollo sustentable y propiciando las acciones a los fines de asegurar la dinámica de los ecosistemas existentes, la óptima calidad del ambiente, el sostenimiento de la diversidad biológica y los recursos escénicos para sus habitantes y las generaciones futuras. Título I -Del estudio de impacto ambiental, Capítulo I De la degradación. Título II -De la Protección de las aguas y del aire. Título III- De la protección de las aguas, Capítulo I: De los vertidos al mar.

Decreto N.º 1540/16. Reglamentación Parcial de la Ley XI N.º 35 «Código Ambiental de la Provincia del Chubut».

Anexo A- De las fuentes emisoras y vuelcos. Establece las obligaciones y límites de descarga a un cuerpo receptor hídrico establecidos en la tabla 1 del anexo II del presente decreto, en este trabajo los valores se encuentran representados en el anexo II, tabla 12.

Anexo B: De Los niveles guía. Establecen los niveles guía de calidad de los cuerpos, hídricos, según los distintos usos. Dentro del anexo se hayan las siguientes tablas: aguas destinadas o que puedan ser destinadas al abastecimiento de agua potable para poblaciones con tratamiento convencional, Niveles guía de calidad de agua dulce superficial para la protección de la vida acuática, Niveles guía de calidad de agua salada superficial para protección de la vida acuática, Niveles guía de calidad de agua salobre superficial para protección de la vida acuática, Niveles guía de calidad de agua dulce, salada, salobre para uso recreativo en contacto primario y secundario, Niveles guía de calidad de agua para bebida de ganado y niveles guía de calidad de agua para irrigación.

Anexo C- De los criterios de reuso: Directrices y límites recomendados de parámetros para reutilización de efluentes tratados para distintos usos. -Tabla A. directrices para interpretar la calidad de agua para riego Tabla B. directrices sobre la calidad parasitológica y microbiológica de aguas residuales para uso en agricultura, Tabla C. Límites recomendados en elementos traza en agua para riego de cultivos, Tabla D. Niveles guía de calidad de agua de reuso para bebida de ganado, Tabla E. El uso de aguas salinas para bebida de ganado y aves de corral, Tabla F. Reuso de aguas para combate de incendios estructurales y no estructurales, Tabla G. Reuso de aguas para supresión y control de polvo en caminos y obras en construcción y compactación de suelos.

LEY XVII - N.º 88 (Antes Ley 5850): Cap. III art 9 Del Sistema de Control, Prevención y Mitigación de la Contaminación Hídrica.

LEY XVII - N.º 88 (Antes Ley 4148) – Código de aguas de la provincia de Chubut - incluyendo modificatorias y complementarias.

Capítulo IV- Uso Industrial- Artículo 81: La concesión para uso industrial se otorgará con la finalidad de emplear el agua como materia prima de un proceso productivo, para generar calor, como refrigerante, disolvente, reactivo, o como medio para purificado, lavado, separación y eliminación de materiales o como componente o coadyuvante en cualquier proceso de elaboración, transformación o producción. Esta concesión es real y puede otorgarse con o sin consumo de agua.

Artículo 80. Queda prohibido la comunicación a las aguas de sustancias o propiedades nocivas a la salud de personas o animales, a la vegetación o al suelo. La contaminación de las aguas implica grave falta.

Capítulo IX- Eliminación de residuos. Artículo 109: La eliminación de residuos podrá hacerse sólo en aguas corrientes, en acuíferos confinados no aprovechables para ningún otro uso, y en espejos de agua; todos podrán ser utilizados sólo en el caso de residuos orgánicos no sintéticos y en cantidades tales que no superen su capacidad de autodepuración o que no modifiquen en forma inconveniente el proceso de eutrofización. Toda otra formación acuosa queda vedada para la eliminación de residuos.

Ley provincial N°1503. -De la Protección de las Aguas y de la Atmósfera. Medidas preservación-. Reglamentada por N.º 2099/77: El anexo II, tabla 13 muestra se detalla los Máximos admisibles de sustancias tóxicas en el agua de cuerpos receptores, cuyos usos principales son: abastecimiento de agua potable, pesca, baño y elaboración de productos alimenticios.

V.A.3 Orden local - municipal

Ordenanza 3779/91. Código Ecológico Municipal

Este código tiene por objetivo la preservación, conservación, defensa y mejoramiento del ambiente en todo el ejido municipal de la ciudad de Comodoro Rivadavia, y abarcará todo lo referente a efluentes líquidos, sólidos y gaseosos, radiaciones ionizantes, ruidos, vibraciones provenientes de fuentes fijas o móviles, para lograr y mantener una óptima calidad de vida. Propiciará un mantenimiento sustentable de los recursos naturales renovables, parcialmente renovables y no renovables

Sección III, Capítulo II: El Agua. Se adopta como calidad de agua potable los criterios que establece el artículo 982 del Código Alimentario Argentino.

Sección IV, Capítulo V: Ambiente Marino. La autoridad de aplicación intervendrá en la reservación y en todos los aspectos relacionados con la creciente contaminación de la costa marina, producida por industrias y desechos cloacales. Queda prohibido todo vertido directo a las playas de aguas residuales, urbanas, cloacales de las industrias alimenticias, químicas, petróleo y derivados, desechos domésticos, pesticidas, detergentes y de todo otro elemento que altere el equilibrio ecológico natural y los atractivos paisajísticos de la zona. Arrojar al mar sin tratamiento previo adecuado, aguas residuales de todo tipo y las materias y productos que se mencionan en el punto anterior. Dichos vertimientos se harán en lugares de la costa y en la forma en que lo determine la autoridad de aplicación.

Sección VI, Capítulo II: Contaminantes Líquidos-Apartados de los efluentes Cloacales domiciliarios y/o industriales Artículo 74: Todos los efluentes líquidos a conducto cloacal, Cuerpo Receptor o Planta de Tratamiento Comunal, deberán cumplir con los "Límites de

Emisión de Contaminantes", para lo cual se deberá instalar y operar correctamente un sistema de tratamiento de efluentes. Previo a la salida del lote, los establecimientos industriales deberán poseer cámara saca muestra. Los artículos. 70 y 75 están modificados por los Art. 1 y 3 de la ORD-3779-3-02. Donde se describen los límites de los contaminantes.

Ordenanza Municipal 3779-3/02 Código municipal-

Artículo 1°, modificación del artículo 77° de la ordenanza 3779/91. Las industrias podrán verter a receptores pluviales o a cuerpos de agua superficial. A los efectos de esta disposición se entiende como "receptores pluviales o cuerpo de agua superficial" a un cuerpo de agua abierto o entubado permanente o no permanente, vinculado al sistema general de avenamiento de la zona, así como a todo conducto público de desagüe pluvial. Esta definición no incluye los cordones y los demás lugares de escurrimiento superficiales de agua sobre pavimento. Los valores se encuentran descriptos en el anexo II, tabla 14- "Límites de Emisión de Contaminantes"-.

Normativas de referencia:

Internacional:

Normas del Estado de California –ARPEL-

Normas de la Organización Mundial de la Salud –OMS-

Normas de Chile emitidas por la CONAMA (Consejo Nacional de Medio Ambiente)

Normas de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente –PNUMA-

Nacional:

Organismo regulador aguas bonaerense (ORAB)

Res. 97/2001 MDSyMA (manejo de barros de Plantas Tratamiento de efluentes)

Legislación provincial de: Tierra del Fuego, Neuquén, Santa Cruz, Río Negro.

Otros: Normas ISSO – IRAM- (17025-2005)

Documentos de Ayuda:

Manuales de Gestión del MDSyMA (Ministerio de Desarrollo Social y Medio Ambiente)

V.B. Aire- Emanaciones contaminantes y tóxicas

V.B.1 Orden Nacional

Decreto 831/93, reglamentación de la ley 24.051 de los Residuos Peligrosos, los niveles guía de calidad de aire ambiental y los estándares de emisiones gaseosas, se encuentran reflejados en el anexo II, tabla 15. y en la tabla 16.

Las tablas muestran los valores máximos permitidos en la República Argentina de cromo, níquel y cianuro, los cuales los compara con los valores establecidos por la EPA (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos).

Ley 19587. De Higiene y Seguridad en el Trabajo, decreto 351/79. En el anexo II, tabla 17 se detallan los valores límites umbral para partículas, gases y vapores se dan generalmente en partes por millón de sustancia por volumen de aire (ppm).

V.B.2 Orden Provincial:

Que la Provincia de Chubut ha adherido por ley N°3742 a la Ley Nacional N°24051 y a su vez por la ley XI N°35 relativa a los residuos peligrosos.

V.B.3 Orden local – municipal

Ordenanza Municipal N.º 5594/95. Ref. Capítulo 1: Fuentes fijas de contaminación Atmosférica. Capítulo 2.-Emisiones máximas permisibles para fuentes fijas de contaminación atmosféricas.

Ordenanza N.º 3779/91 Código ecológico municipal. Capítulo III -De los contaminantes gaseosos-. La emisión máxima de contaminantes a la atmósfera deberá ser tal que no supere en ningún punto los niveles de la calidad de aire establecidos en este Código de la Ley de Higiene y Seguridad en el Trabajo N.º 19587.

Normativa Internacional de referencia:

Organización Mundial de la Salud (OM)- Calidad de aire contaminantes prioritarios
Colombia – BAMA- Res. 0058/02. Regula emisiones gaseosas y tratamientos.

Normativa Nacional de referencia:

Decreto 3395/96 Pcia. de Bs.As. (reg. Ley 5965/58) regula emisiones de fuentes fijas industriales y calidad ambiental.

Res. 242/98 Pcia. de Bs.As. Regula emisiones de fuentes fijas no industriales –

Organización Mundial de la Salud (OMS) calidad de aire contaminantes prioritarios

Colombia –BAMA- Res. 0058/02. Regula emisiones gaseosas y tratamientos.

Documentos de apoyo:

Guía Metodológica para la Evaluación del Impacto Atmosférico – CNEA (Comisión Nacional de Energía Atómica) – Res. ENRE 13/97.

Manual de Tecnologías de Medición de concentración de gases y material articulado en chimeneas y atmósfera. (MDSMA)

V.C.Suelo- Contaminantes del suelo

V.C.1 Orden Nacional:

Decreto 831/93 de los Residuos Peligrosos, reglamentación de la Ley 24051. En el anexo II, tabla 18, se encuentran representados los Niveles Guía de Calidad de Suelo. Y en la tabla 19. los límites establecidos para los parámetros físicos y químicos.

Resolución 97/01- Control de calidad de los barros-. Artículo N°35 y N°36. Análisis de suelos receptores previo y con posterioridad a la aplicación de barros en los parámetros indicados en la tabla N.º 2 del anexo V de dicha resolución.

Ley 25612 Gestión Integral de Residuos Industriales y de Actividades de Servicio. s/reglamentación.

Normativa de referencia y bibliográficas:

Ley 25675/02 Ley General del Ambiente

Ley 25612 Presupuestos Mínimos sobre Gestión Integral de Residuos Industriales.

V.C.2 Orden Provincial

Ley XI N°35 -Titulo VI: De los residuos peligrosos. Artículo 68.- El Poder Ejecutivo establecerá el valor y periodicidad de la tasa que abonarán los generadores sobre la base y límite previstos en el artículo 16 de la Ley Nacional N.º 24.051.

Decreto N.º 1005/16. Artículo 21º. - Tabla N.º I Valores umbral de metales totales entre ellos, cromo total y níquel para la remediación de suelos o sedimentos contaminados, definidos como residuos petroleros:

Los sitios de disposición final controlada para aquel material tratado, que haya cumplido con los valores umbral permitidos de cromo y níquel para la remediación de suelos o sedimentos contaminados establecidos en el anexo II, tabla 20, del presente decreto, serán evaluados y aprobados en cada caso en particular, por la autoridad de aplicación, de forma previa, sin excepción.

Normativa de referencia y bibliográfica:

Norma IRAM 29550 Calidad Ambiental – Calidad de Suelo.

Norma IRAM 29481-5 Calidad de Suelo.

Norma ISO 14015:2001 Gestión Ambiental –Evaluación Ambiental de Sitios y Organizaciones

Norma Holandesa –Categorías de referencia y sujetas a saneamiento-

Normas de California ARPEL –Cargas máximas de contaminantes en suelo

Leyes de presupuestos mínimos de protección ambiental:

Ley 25612 Gestión Integral de Residuos Industriales y Actividades de Servicio.

Ley 25675 Preservación y Protección de la Diversidad Biológica

Ley 25688 Preservación de las aguas y su aprovechamiento integral

Ley 25831 Garantizar el derecho de acceso a la información

V.C.3.Orden Municipal

Ordenanza N.º 3779/91 Sección V: Sobre los contaminantes. Capítulo I: Contaminantes sólidos

Ordenanza N.º 7283/00, cuando se tratare de residuos generados o ubicados en lugares sometidos a jurisdicción. Sin perjuicio de la potestad legislativa autónoma del Municipio, se adhieren a la ley N° 24.051, al Decreto nacional 831/93, a la ley 3742 y al Decreto 1675/93 de Chubut en cuanto tales normativas lo han previsto y en tanto no queden ellas alteradas o modificadas por las disposiciones de las normas

municipales dictadas en ejercicio de la competencia propia, siendo la Secretaría de Medio Ambiente de la ciudad de Comodoro Rivadavia la autoridad de aplicación.

VI. METODOLOGIAS ANALÍTICAS

En la presente sección se proporcionará información sobre la toma de muestras y análisis de las diversas formas de cianuro, como así también de cromo y níquel en muestras de agua y suelo.

A los efectos de caracterizar y controlar la contaminación generadas en las industrias, se realizan análisis del vertido industrial, para evaluarlos con los parámetros establecidas en las normativas vigentes de manera que los contaminantes no superen las concentraciones límites, previo a su volcado a un destino final determinado, como a un curso de agua, conducto pluvial, colectora cloacal, etc.

En argentina no hay un marco legal que especifique el método de muestreo o las técnicas analíticas que evalúen los parámetros de control presentes en las legislaciones, pero si se encuentran referenciadas mediante normas como la EPA (Environmental Protection Agency) en el apartado SW-846, las APHA (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater), las ASTM (American Society Testing and Materials) y normas IRAM/ISO del Instituto Argentino de Normalización y Certificación.

La selección del método analítico debe ser aprobado por la autoridad de aplicación, siempre y cuando cumpla con los requerimientos como confiabilidad, aplicabilidad, especificidad, exactitud, precisión, sensibilidad y detectabilidad del analito en cuestión. Por ende, las determinaciones analíticas deberán ser realizadas por laboratorios oficiales o por terceros debidamente inscriptos en el Registro Provincial de Laboratorios de Servicios Analíticos Ambientales (decreto 1540/16, artículo 33 al 45).

La técnica analítica deberá ser lo más sensible posible, teniendo en cuenta no solo el límite de detección del instrumental que posea cierto laboratorio, sino del límite del método a utilizar para la detección del analito. Por lo que se necesita establecer el nivel más bajo de cuantificación, en el cual, el desempeño del método de la técnica analítica sea aceptable según los parámetros requeridos por la legislación, para luego así validar el método.

La presentación de los análisis debe constar con un protocolo de análisis, en el cual se detallarán los resultados analíticos, unidades de medición, metodología empleada, etc., y para una mayor confiabilidad se requerirá controles de calidad que se llevan a cabo en la rutina de análisis químicos del laboratorio, como por ejemplo: la calibración de equipos,

mantenimiento de la calibración, uso de estándares de calibración trazables a patrones internacionales u otro organismo de referencia internacional, blancos y muestras control de laboratorio, etc.

VI.A Metodología de base a implementar en muestreos y preservación de muestras

Las tomas de muestras por parte de la autoridad de aplicación deberán ser extraídas por un funcionario o empleado de la Administración debidamente acreditado. El objetivo fundamental de todas las actividades de muestreo de campo es recolectar muestras que sean representativas del agua, el suelo o los desechos de los cuales se recolectaron. Por lo tanto, el muestreo representativo puede considerarse como el muestreo análogo a la precisión analítica. De igual importancia es la precisión del muestreo para garantizar la coherencia tanto dentro de un solo evento de muestreo como entre los eventos de muestreo realizados a lo largo del tiempo.

La imprecisión del muestreo puede ser una fuente importante de error de medición. Por lo tanto, las prácticas de campo de alta calidad son necesarias para generar muestras representativas de manera consistente (decreto 1540/16, artículo 33 al 45).

El aseguramiento de la calidad de muestreo incluye el desarrollo de un plan de aseguramiento de la calidad, los objetivos de calidad de los datos y la generación de muestras de control de calidad de campo, incluidos los enjuagados de equipos, blancos de viaje y duplicados de campo (APHA, 1992).

A continuación, se nombran los programas y técnicas utilizadas en muestreos pertenecientes a las Normas IRAM/ISO y SW 849 Environmental Protection Agency:

- ISO 5667-1 / IRAM 29012-1/ IRAM 29012-2 Directivas generales para el diseño de programas de muestreo y técnicas de muestreo.
- ISO 5667-3 / IRAM 29012-3 Guía para la preservación y manipuleo de las muestras.
- ISO 5667-10 / IRAM 29012-10 Guía para el muestreo de efluentes líquidos.
- ISO 5667-14 / IRAM 29012-14 Directivas sobre el aseguramiento de la calidad del muestreo y Manipulación de agua.
- SW 849 Capítulo 9. Plan de muestro

Independientemente de las necesidades específicas del programa, la documentación de toda la información relevante de campo y muestra es el componente

esencial final de un evento de muestreo para proporcionar evidencia de que se realizaron los procedimientos adecuados y el control de calidad durante la recolección de la muestra. Si el muestreo se debe efectuar en cada una de las descargas del establecimiento industrial que contenga residuos industriales líquidos, mezcladas o no con aguas servidas domésticas, que se vierten a servicios públicos de recolección de aguas servidas.

En la toma de muestra se deberá aforar la corriente de cualquier efluente, tomar muestras de estos en cualquier momento (en posible en el momento más desfavorable), inspeccionar todo lo relativo al origen, trayectoria, volumen, naturaleza y calidad de los residuos, tratamiento y descarga y tomar muestras del material utilizado en la depuración.

El lugar de muestreo podrá ser una cámara u otra instalación habilitada para tal efecto, donde concurren los líquidos residuales del establecimiento industrial, entre el colector público y la línea de cierre, asegurando así que todos los líquidos residuales provenientes de todo establecimiento, antes de ser evacuados en cursos de agua o fuentes de agua deberán cumplir con los requisitos conferidos en el anexo II, tabla 12, del decreto 1540/16 (decreto 1540/16, artículo 33 al 45).

El uso de procedimientos de campo y documentación inadecuados puede poner en peligro todo un programa de muestreo a pesar de la planificación adecuada, las instalaciones analíticas y el personal

VI.B Metodología de base a implementar en la preservación de muestras

El objetivo de la preservación de la muestra es mantener el parámetro de interés en la misma forma como lo era antes de la retirada de su entorno. Ninguna técnica de preservación sola preservará todos los parámetros, por lo que cada parámetro de interés debe ser considerado y conservado en concreto.

Los materiales de los recipientes de muestra pueden introducir errores positivos o negativos en la medición, particularmente en niveles bajos o ultra altos, al contribuir con contaminantes a través de la lixiviación o desorción de la superficie, o al agotar las concentraciones a través de la adsorción. Además, los envases de muestra deben ser compatibles con los reactivos utilizados para la conservación de la muestra. Por lo tanto, la recolección y contención de la muestra antes del análisis requiere una atención particular. La contaminación de la muestra introducida a través de las actividades de recolección en el campo, incluida la contención y el envío de la muestra, puede evaluarse a partir del análisis de los enjuagues de equipos (EPA, 2014).

En el anexo II, tabla 21, se proporcionan directrices sobre la selección de los materiales apropiados para el contenedor de muestras para la recolección de muestras analíticas con cromo, níquel y cianuro, esta información se encuentra ampliamente detallada en el libro “Métodos Normalizados Para el Análisis de Aguas Potables y Residuales” de APHA, 1992.) y en US Environmental Protection Agency (EPA), en el apartado SW-846.

VI.C Metodología de base para el control y vigilancia del muestreo

VI.C.1 Cadena de vigilancia

Es el procedimiento de identificación de las personas que han tenido contacto con la muestra, desde el momento en que se toma la misma hasta su análisis final y eliminación. Los procedimientos pueden ser distintos, pero en general contienen los siguientes pasos, en donde figuran los nombres del personal en contacto con las muestras.

VI.C.2 Identificación o rotulado de las muestras

Se utilizan etiquetas adhesivas en donde deben figurar los datos identificatorios de la muestra, N^o de muestra, sitio de extracción, fecha y hora, nombre de la persona que realizó la extracción, firma del personal que autorizó y/o presenció la extracción, etc.

VI.C.3 Planilla de registros de campo y documentación anexa

Se deben llenar con todas las observaciones relevantes, realizadas en el momento de muestreo. En ella deben estar consignados los datos de la empresa, tipo de líquido residual, instalaciones de depuración existentes, estado de conservación, materias primas principales, destino del efluente, Importancia de la industria, estimaciones de caudal circulante, croquis de ubicación de las descargas con indicación clara del sitio de extracción (marcando puntos fácilmente identificables para que cualquier persona reconozca luego el lugar de extracción), firma del responsable de la extracción y de la persona autorizada de la empresa que presenció y/o autorizó la toma de muestras, etc.

VI.C.4 Formulario de constancia de conformidad de extracción

Deberá ser firmado por la persona autorizada por la empresa que autorizó y/o presenció la extracción.

VI.C.5 Registros de la cadena de vigilancia

Cada muestra debe ir acompañada por este registro que contiene el número de muestra, tipo de muestra, hora y fecha de la extracción, sitio de extracción, firma de la persona autorizada por la Empresa y que presencié la extracción y por todos las personas que participaron en la cadena de vigilancia.

VI.C.6 Hoja de petición de análisis

En ella se indican los parámetros a analizar y se agrega con las planillas de registros de campo y documentación anexa, identificación y enumeración de las muestras, firma de la persona de laboratorios que recibe las muestras, fecha y hora. Ya en laboratorio, sigue su secuencia administrativa y se llevan otros registros de la cadena de vigilancia (Ministerio de desarrollo social y medio ambiente, secretaria de desarrollo sustentable y política ambiental, 1995).

VI.C.7 Envío de las muestras al laboratorio

Debe realizarse lo antes posible, con toda la documentación ya mencionada.

VI.D Metodología de base para la determinación de cromo, níquel y cianuro

La elección de una técnica de análisis químico depende de varios factores: el tipo de metal a analizar, la precisión requerida, la claridad de la solución, de la presencia de sustancias que pueden interferir con el método de análisis y la concentración relativa en mayoritarios, minoritarios, trazas y subtrazas de estos analitos. Esta concentración relativa condiciona la técnica a utilizar, conjuntamente con la selectividad requerida.

En la determinación de un componente al estado de subtraza debe elegirse el procedimiento de entre aquellas técnicas que permitan su identificación inequívoca y que se alcance el límite de determinación requerido por su condición de subtraza, así por ejemplo, para la determinación de un metal en una muestra corresponde a niveles de ppb o ppt no puede utilizarse la determinación por absorción atómica en llama o cámara de grafito, habrá que realizarla utilizando como proceso de atomización la técnica de vapor frío y realizar la medida por absorción atómica o fluorescencia atómica (Hernández-Domínguez, Álvarez-Muñoz y Zapa-Cedeño, 2016).

Es también importante, entonces, subrayar la dificultad del análisis de cianuro y la posibilidad de una falta de concordancia entre las diferentes técnicas. Las técnicas de análisis químico de compuestos de cianuro más empleadas en los procesos de cianuración son la titulación (volumetría) y el electrodo específico para analizar el cianuro libre y la destilación para el cianuro total.

- Cianuro libre por volumetría (Standard Methods 4500-CN-D; ASTM D-2036-91). Se utiliza este método para concentraciones de cianuro mayores de 5 mg/l (ppm) y en soluciones claras; el método es rápido y fácil. La técnica se basa en la reacción del nitrato de plata con el ión cianuro en solución alcalina para formar el complejo soluble $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. Cuando no queda más cianuro en solución, el exceso de plata precipita como AgCN o reacciona con el indicador (generalmente KI) para formar AgI .

- Cianuro libre por electrodo específico de cianuro (Standard Methods 4500-CN-F; ASTM D-2036-91). Se utiliza este método para concentraciones bajas de cianuro. La técnica permite medir de manera muy precisa cantidades mínimas de cianuro (el rango de trabajo es de 0,05 a 10 mg/l) tanto en soluciones claras como en pulpas o soluciones con color.

- Cianuro total por destilación (Standard Methods 4500-CN-C; ASTM D 2036-91). Este método cuantifica el cianuro libre, los cianuros simples y la mayoría de los complejos metálicos de cianuro (excepto los de oro, platino y cobalto). Existen numerosas versiones de la técnica de destilación, con diferentes reactivos según los complejos de cianuro que se quieran disociar. La variante más utilizada de este método para el análisis de cianuro total es una destilación ácida a reflujo que utiliza cloruro de magnesio (MgCl_2) como catalizador para descomponer los complejos metálicos; sin embargo, algunos complejos muy estables como los de oro, cobalto, platino y paladio no serán disociados completamente. La destilación ácida genera ácido cianhídrico, que es arrastrado y absorbido en una solución alcalina, en la cual se cuantifica el cianuro libre por alguno de los métodos indicados anteriormente (volumetría o electrodo específico). El límite de detección es de 0,005 mg/l. El inconveniente principal de este método es la interferencia de ciertos elementos presentes en la solución (principalmente el tiocianato, las especies de azufre, los agentes oxidantes y los nitritos) (Nava-Alonso, Elorza-Rodríguez y Uribe-Salas, 2007).

En el anexo II, tabla 22, se describen de manera general algunas de la técnica analítica cuyos parámetros definidos por el método son aceptable por la legislación vigente, como así también la preparación de muestras dependiendo de la matriz de la cual se tome la muestra. En la tabla se referencian los métodos conocidos como SW-846 o el

compendio, colección oficial de la EPA y Métodos del estándar Métodos para el análisis de agua y agua residuales.

Las técnicas analíticas para la determinación de trazas de los analitos inorgánicos. Las técnicas instrumentales incluyen:

- El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización que junto a un espectrofotómetro de emisión óptico (OES) constituye el equipo de (ICP-OES),
- El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización a presión atmosférica que junto a un espectrómetro de masas (MS) a vacío, constituye el equipo de ICP-MS
- Espectrometría de absorción atómica de llama (FLAA),
- Espectrometría de absorción atómica con horno de grafito (GFAA),
- Espectrometría de absorción atómica de alta generación (HGAA),
- Espectrometría de absorción atómica con vapor frío (CVAA),
- Espectrometría de fluorescencia atómica con vapor frío (CVAFA), AVS (ASV),
- Fluorescencia de rayos x (XRF),
- La cromatografía iónica (IC) y

A modo de carácter informativo se detallan otros métodos de análisis químicos.

Determinación de los siguientes parámetros:

Cianuro:

- IRAM 29010-1 e IRAM 29010-2,
- ISO 6703-1:1984 Water quality Part 1: Determination of total cyanide
- ISO 6703-2:1984 Water quality Part 2: Determination of easily liberatable cyanide
- ISO 6703-3:1984 Water quality Part 3: Determination of cyanogen chloride

Cromo:

- IRAM 29013-1 e IRAM 29013-2
- ISO 9174:1998 Water quality. Atomic absorption spectrometric method. Determination of chromium
- ISO 11083:1994 Water quality. Determination of chromium(VI). Spectrometric method using 1,5-diphenylcarbazide

Níquel:

- ISO8288:1986 Water quality. Determination of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead Flame atomic absorption spectrometric methods.

VII FORMAS DE TRATAMIENTO

La selección del tratamiento de aguas contaminadas en general debe realizarse teniendo en cuenta la composición de la corriente a tratar, el rendimiento global de la operación, los límites de vertido, la flexibilidad y fiabilidad del tratamiento y su impacto ambiental. Asimismo, deben contemplarse los parámetros económicos como la inversión inicial y los costos de operación.

En el caso de las empresas mecano-metalúrgicas los residuos generados provienen de pretratamientos como el recubrimiento metálico, cuyas materias primas están conformados básicamente de ácidos, bases y sales de metales a depositarse. En muchos casos es posible la recuperación de los metales de los residuos, con el consiguiente ahorro de materias primas y la reducción de carácter tóxico de los residuos primarios.

Los tratamientos de los efluentes pueden efectuarse en continuo o de forma discontinua. El tratamiento en continuo requiere que la concentración de los contaminantes a eliminar sea reducida y constante para garantizar el control de la reacción.

Es de suma importancia tener en cuenta que, si el cianuro es uno de los constituyentes contaminantes presentes en los efluentes industriales, su remoción mediante la oxidación en las primeras etapas es fundamental, evitando que interfiera acomplejando posteriormente a los metales en su tratamiento (Ysa, 2010). Otra consideración para tener en cuenta es que los efluentes con níquel se separan en algunas ocasiones debido a que precipitan en mayor cantidad en condiciones diferentes a las de otros metales, como hidróxidos en los rangos convencionales de pH.

Más adelante se describen los tratamientos físicos químicos de las aguas residuales, generados en los procesos que se detallaron en el apartado II, "Procesos y procedimientos". Estos tratamientos se encuentran resumidos en la siguiente tabla:

Procesos	Efluentes líquidos	Tratamientos	Observaciones
Cromado	iones de cromo (VI) y (III), dicromato, carbonato, sodio, bario, acetato, etc.	Reducción de cromo (VI) a (III) precipitación de cromo (III), neutralización, desengrase, oxidación de cianuros	En todos los casos es conveniente separar y tratar por separado los efluentes ácidos de los alcalinos y juntarlos luego para su neutralización
Niquelado	iones de níquel, sodio, amonio, fosfatos, sulfitos boratos, etc.	Precipitación química, neutralización	Si se procede a la desmineralización total, se pueden reutilizar las aguas con tratamientos con resinas de intercambio iónico y recuperación de metales por osmosis inversa
Procesos en general	Picos de acidez y alcalinidad, cianuros, carbonatos, fosfatos, sulfatos, cloruros, aceites y grasas, sales ferrosas, etc.	Precipitación química, neutralización, desengrase y oxidación de cianuros	La contaminación por cianuros puede eliminarse reemplazando las sales cianuradas por baños de tipo ácido o alcalinos sin cianuros, ni complejantes orgánicos

Tabla. 23. Resumen de los tratamientos de los efluentes líquidos,

(Ministerio de Desarrollo Social y Medio Ambiente, 1995)

VII.A. Tratamiento de los contaminantes de los efluentes residuales provenientes de la etapa de tratamiento de las piezas, previas a la electrodeposición u otros procesos

Entre los contaminantes provenientes de enjuagues o baños agotados de decapado o desengrase, se obtienen soluciones ácidas o alcalinas, con grasas o aceites, líquidos residuales con cianuro, etc., según los reactivos químicos empleados en el proceso. (Degremont, 1971). Se detallan a continuación las principales operaciones:

VII.A.1 Neutralización

El objetivo de este tratamiento consiste, generalmente, en conseguir un pH próximo a la neutralidad, aunque en ocasiones puede pretenderse alcanzar un pH como acondicionamiento para un tratamiento superior.

La neutralidad se puede llevar a cabo mediante, la adición de un reactivo químico, o por las mezclas de residuos con diferentes pH y así neutralizar ambos residuos.

Los residuos ácidos pueden ser neutralizados con hidróxido de sodio (baja eficiencia, bajo costo), sosa caustica o carbonato de sodio (velocidad de reacción mayor, alto costo, >5% cristaliza en tubería).

Los residuos alcalinos se neutralizan utilizando ácidos minerales fuertes como H_2SO_4 , HCl o precursores de ácidos débiles como el CO_2 . La reacción con ácidos minerales es rápida, el ácido sulfúrico es el más utilizado por su bajo precio.

La utilización de CO_2 se realiza mediante la introducción del gas desde el fondo del tanque de neutralización, produciendo ácido carbónico, H_2CO_3 , que reaccionan con aguas básicas neutralizando el exceso de alcalinidad.

Las reacciones son exotérmicas por lo tanto los tanques de neutralización necesitan refrigeración, agitación y control de pH para controlar la cantidad de ácido o base adicionada (Irbien y Rodríguez, 2000).

VII.A.2 Depuración de grasas y aceites

Para la eliminación de aceites minerales, vegetales y sintéticos, se requieren equipos que separen las impurezas de la solución: desengrasadores y desaceitadores.

Para aceites no emulsionables se utilizan sistemas de barrido superficial por flotación y decantación o sedimentadores y centrífugas. Los aceites también se pueden eliminar utilizando equipos de arrastre mecánico.

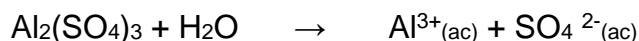
Cuando el desengrase forma una emulsión, la adsorción, ultrafiltración y floculación química, son las mejores opciones (Degremont, 1971).

VII.A.3 Depuración de sólidos en suspensión

La depuración de los sólidos se realiza mediante la coagulación y floculación. Los sólidos en suspensión pueden ser de naturaleza variable. El tratamiento consiste en la sedimentación con o sin coagulantes y flotación con aire.

Los principales compuestos químicos usados como coagulantes son:

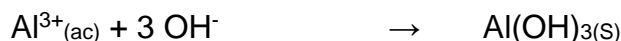
- sales de aluminio: sulfato de aluminio, cloruro de aluminio, policloruro de aluminio (polímero inorgánico de aluminio).
- sales de hierro: cloruro de hierro (III), sulfato de hierro (III). La coagulación puede ser mediante dos mecanismos, por neutralización de cargas y adsorción y barrido, el primer mecanismo predomina en condiciones de bajo pH y bajas dosis de coagulante, mientras que el segundo predomina a pH elevados y a elevadas concentraciones de coagulante. Los parámetros a controlar son la dosis de coagulante y el pH. Por ejemplo, la utilización de sulfato de aluminio implica una serie compleja de procesos, alguno de los cuales se explica de forma simplificada



Estos iones hidratados pueden evolucionar a iones más complejos



Formación de hidróxidos



Los hidróxidos son precipitados gelatinosos que atrapan a los coloides y facilitan su sedimentación. El pH de trabajo del coagulante debe quedar en una zona de mínima solubilidad de los iones metálicos del coagulante. Para el aluminio el intervalo de pH debe estar entre 6 y 7,4, mientras que para el Fe^{3+} la zona es más amplia, $\text{pH} > 5$.

Los floculantes más utilizados son: alúmina, sal, sales férricas, polielectrolitos (polímeros solubles en agua de cadena larga, ej. poliacrilamidas). La separación de estos flóculos se realiza mediante la sedimentación. (Serrano et al., 2003).

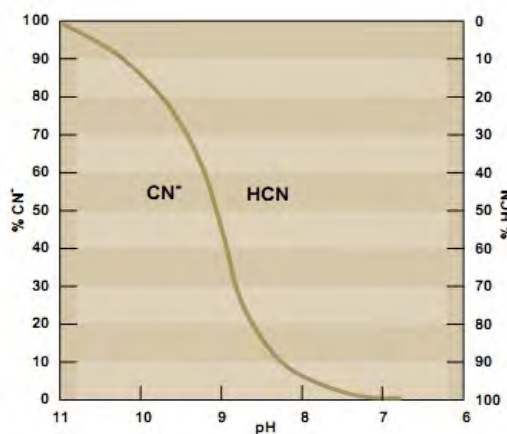
VII.A.4 Tratamientos de cianuros

A continuación, se describirán algunas de las principales formas químicas de destrucción de cianuros

VII.A.4.1 Procesos de destrucción de cianuros

La selección del tratamiento se enfoca básicamente para la mayoría en el cianuro WAD, ya que este incluye las formas toxicológicamente importantes de cianuro, incluyendo cianuro libre y débilmente complejado con metales, ver anexo I, figura 9, "Clasificación de cianuros" (Botz, 2000).

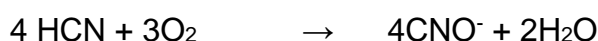
La proporción de las especies de cianuro en el medio dependen del pH, tal como se muestra en la figura 15. La especiación HCN / CN^- . Debido al elevado pK_a 9,2, es muy importante mantener las soluciones que contengan cianuro a un valor de pH, superior a dicho valor para evitar así pérdidas en formas de HCN gaseoso. El HCN tienen un punto de ebullición muy bajo ($25,6^\circ\text{C}$) y una presión de vapor alta, lo que facilita su evaporación (Logsdon, Hagelstein y Mudder, 2001).



Fuente: Scott, J. S. y J. C. Ingles, 1981.

Figura 15. Concentración en el equilibrio a 20°C de CN⁻ y de HCN en función del pH (Logsdon, Hagelstein y Mudder, 2001).

Es muy importante analizar la estabilidad termodinámica del cianuro, un estudio de precipitación de oro y plata de soluciones cianuradas demostró que las condiciones de pH, entre 10,5 y 12,5, el proceso transcurrirá a través de las zonas de estabilidad del CN⁻ y el CNO⁻, teniendo el cianuro libre necesario y requerido para que las reacciones de reducción de los complejos cianurados metálicos tengan lugar. Además, puede observarse que, a altas concentraciones de oxígeno disuelto, el HCN y el CN⁻ se oxidan a cianatos, con un incremento de los potenciales hacia valores más positivos; según las reacciones (Domínguez y Cobos, 2008)



Estas formas de cianuro libre son importantes porque se consideran como los cianuros más tóxicos. Sin embargo, también son las formas en que se eliminan más fácilmente de las soluciones mediante tratamientos adecuados.

En el diagrama 16 se observa que los cianuros WAD son estables a valores de pH elevados, mientras que a valores inferiores (pH entre 3 y 6) se disocian para formar cianuro libre e iones metálicos, a diferencia los complejos fuertes tienen una elevada estabilidad y estos no se disocian sino a valores de pH inferiores a 2 (Kotas y Stasika, 2000).

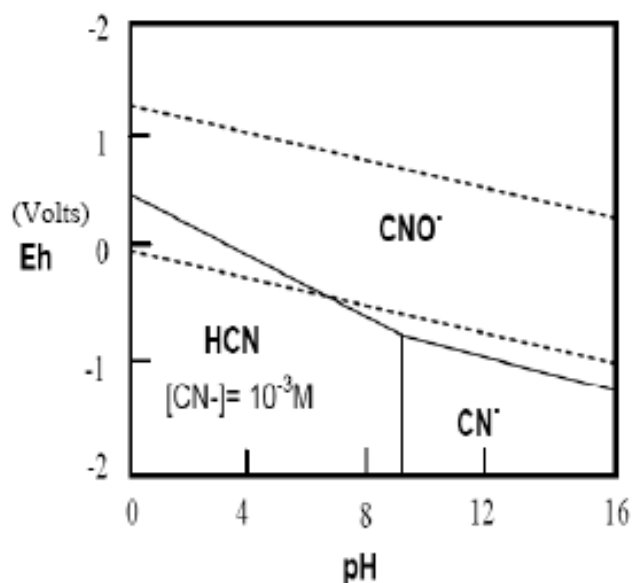


Figura 16. Diagrama Eh-pH para las especies del Cianuro en solución acuosa (Botz, 2000).

VII.A.4.1.1 Proceso de oxidación

La oxidación de cianuros es considerada un pretratamiento para remover sustancias que pueden interferir con la precipitación de los metales, ya que forman complejos con algunos de ellos, limitando la remoción por precipitación. La oxidación de cianuros muy tóxicos a cianatos de toxicidad prácticamente nula, tal como se observa en la figura 17, se obtiene por la acción en medio alcalino, de oxidante fuertes, como el hipoclorito sódico, cloro gaseoso y ácido peroxisulfúrico (ácido de caro), entre otros.

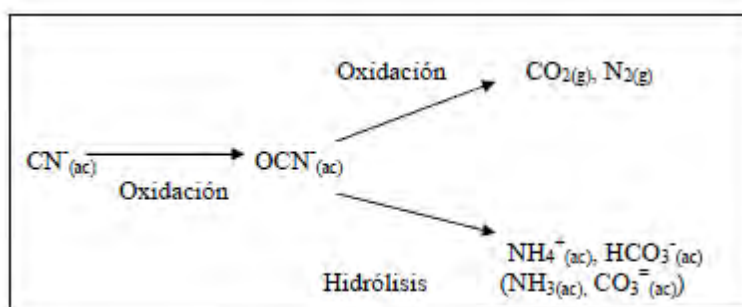


Figura 17. Proceso de destrucción de cianuros mediante procesos oxidativos

Los cianuros simples son oxidados con facilidad por estos agentes oxidantes, cuyo poder dependerá de su potencial de reducción estándar, mientras más alto sea su valor, mayor poder oxidante. En cambio, los complejos metálicos presentan distintas reactividades según el metal que contengan. El tiempo de reacción dependerá, pues, de los metales presentes en los efluentes. Si no fuera así, se correría el riesgo de que la reacción fuese incompleta. Igualmente, si las condiciones de reacción no son totalmente

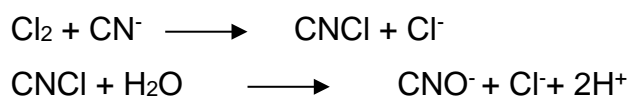
adecuadas, se puede producir la generación de cianuros metálicos insolubles. Éstos pueden decantar y escapar así de la depuración.

A continuación, se detallarán los procesos más utilizados:

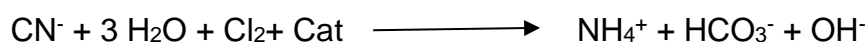
VII.A.4.1.2 Proceso de cloración alcalina

La oxidación por cloración fue un método muy utilizado, pero que actualmente está casi en desuso al haber sido reemplazado paulatinamente por otros métodos alternativos. El proceso es muy eficaz para eliminar cantidades de cianuro hasta niveles muy pequeños, pero resulta caro debido al elevado consumo de reactivos.

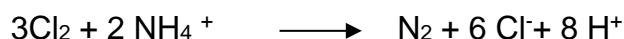
La cloración alcalina es un proceso químico consistente en la oxidación y destrucción de las formas de cianuro libre y cianuro disociable en ácido débil en medio alcalino (pH de 10,5 a 11,5). El cloro se suministra, o bien en forma líquida, o bien como hipoclorito sódico o cálcico, en forma sólida. La cloración alcalina es el proceso de destrucción del cianuro más antiguo y más conocido y se basa en la experiencia operacional y en la pericia tecnológica. El proceso tiene lugar en dos fases. En la primera, el cianuro se convierte en cloruro de cianógeno (CNCl) y, en la fase posterior, el cloruro de cianógeno se hidroliza formando cianato (Botz, 2000):



Con un exceso pequeño de cloro, el cianato es posteriormente hidrolizado a amonio en una reacción catalítica:



Con un exceso suficiente de cloro se llega al punto en el que todo el amonio es oxidado a nitrógeno gas:



El cloruro de cianógeno formado en la primera reacción es todavía más tóxico y volátil, sin embargo, si la reacción se realiza a pH fuertemente alcalino y en exceso de Cl_2 la reacción de hidrólisis es muy rápida.

Además de cianuro, cianato y amonio, el cloro puede oxidar al tiocianato, pero provoca un consumo muy elevado de cloro:



Otra limitación al proceso reside en que su aplicación principal se centra en soluciones, pues con lechadas, el consumo de reactivo es muy elevado.

Se aplica tanto para cianuro libre como para WAD, pero sólo se consiguen eliminar pequeñas cantidades de cianuro de hierro, dependiendo de la cantidad de otros metales presentes. Debido a su estabilidad no pueden ser tratados mediante cloro, para su eliminación es necesario tratarlos y aplicar el hipoclorito en medio alcalino. El tiempo empleado es muy superior al del resto de los complejos, por ello para su eliminación es más convenientes la utilización de tratamientos térmicos (incineración).

Como el proceso se conduce con valores elevados del pH, se produce también la precipitación de metales en forma de hidróxidos.

Esta posibilidad es especialmente adecuada en el caso de grandes estaciones de tratamiento de aguas a causa del menor costo operativo que supone y de la menor cantidad de fangos que genera el sistema.

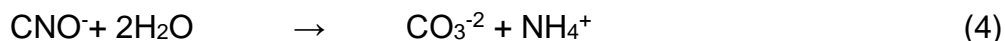
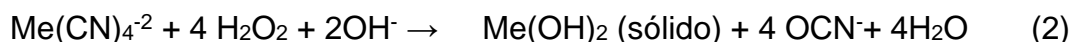
Para el control de la reacción en los tanques de reacción se requiere disponer de un peachimetro y un electrodo redox. La medición de pH controlara la adición de álcali para garantizar el avance de la reacción y el electrodo redox permite identificar el fin de la reacción al producirse el salto del potencial.

Como medida de prevención el tratamiento se realiza en un tanque cerrado y como sistema de seguridad se instala un sistema de renovación de aire que finaliza en un lavador de gases, así se garantiza que en el caso de que, por error, se produjera un desprendimiento de cianhídrico, todo el aire del tanque donde se realiza el tratamiento sería extraído y dirigido a un lavador que evitará su salida al exterior. El lavador se dota de un sistema de ducha con hipoclorito sódico.

VII.A.4.1.3 Oxidación con peróxido de hidrogeno

El peróxido de hidrógeno es un potente oxidante (E° : +2,8 V con catalizador) no contaminante, cuyo uso se ha extendido a lo largo de los años, siendo utilizado en numerosas instalaciones metalúrgicas de todo el mundo (sobre todo para tratamientos de efluentes cianurados residuales). El reactivo se comercializa normalmente en contenedores de plástico de 1 m³ con concentraciones superiores al 70 % en H₂O₂ (Botz, 2000).

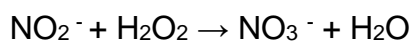
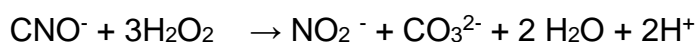
La química del proceso puede ilustrarse con las siguientes reacciones:



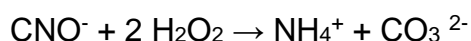
El peróxido de hidrógeno en presencia de cobre oxida el cianuro libre a cianato como se ve en la ecuación 1. El cianuro combinado con cobre, níquel y cinc se oxida también a cianato durante el proceso. Los metales que quedan libres se oxidan y precipitan en forma de hidróxidos hasta alcanzar una concentración final que depende del pH del proceso, según indica la ecuación 2. Los compuestos de cianuro ferroso se combinan con el cobre libre en disolución para formar un complejo insoluble representado en la ecuación 3.

El pH óptimo para la eliminación de metales después de la destrucción del cianuro es 9,0-9,5, si bien el proceso funciona en un amplio intervalo de valores del pH. Un pH inferior a 9,0 es óptimo para la precipitación de cianuros de hierro, pero dado que la eliminación de metales tiene generalmente mayor importancia que la eliminación de cianuro de hierro, es preferible un pH más elevado en el proceso. Generalmente no hace falta un ajuste del pH como ocurre en otros procesos de tratamiento químico. Las concentraciones de cobre residual resultantes dependen de la concentración inicial de cianuro disociable en ácido débil.

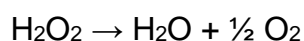
Una presencia de peróxido en exceso durante el proceso puede favorecer la formación de iones carbonato y nitrito. Éste último, a su vez, puede derivar en nitrato:



El cianato formado durante el proceso se hidroliza espontáneamente formando ión amonio y carbonato (la reacción sólo ocurre de forma apreciable a temperatura ambiente y a valores de pH por debajo de 7). Se estima que, entre un 10 y un 15 % de los iones cianato generados, reaccionan de este modo:



Finalmente, cualquier nivel residual de oxidante se descompone espontáneamente generando oxígeno:



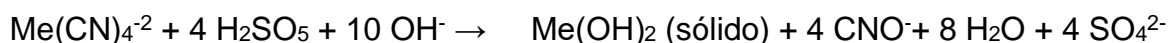
El tiocianato no es oxidado, lo que puede constituir una ventaja en plantas donde no es necesario este control, porque así se evita el consumo excesivo de reactivo. Para las instalaciones donde se hace necesario la destrucción del tiocianato serán necesarios procesos oxidativos más drásticos. Todo el proceso se realiza en tanques abiertos. Aunque la reacción es homogénea (la cinética no se ve afectada por la agitación), la agitación es necesaria para realizar una buena mezcla del oxidante con el efluente, y evitar además la acumulación de precipitados en los tanques de reacción. La principal aplicación del proceso de peróxido de hidrógeno es con soluciones en lugar de suspensiones debido al alto consumo de peróxido de hidrógeno en aplicaciones de lodos. (Pérez, 2007).

VII.A.4.1.4 Tratamiento con ácido de caro

Se ha visto que el ácido de Caro es un reactivo muy rápido y eficiente para la oxidación de cianuro libre en soluciones acuosas a través del intervalo de pH 9-11.

El ácido de Caro es una solución producido mezclando altas concentraciones de H₂SO₄ (mínimo del 95 %) con H₂O₂ (concentración del 50-60 %). El reactivo se genera continuamente según demanda en la instalación mediante un generador compacto, ya que tiene que ser dosificado inmediatamente en el tanque de tratamiento para realizar el proceso de oxidación. La reacción es casi instantánea y muy exotérmica (110-120 °C).

A pesar de ser un ácido, requiere la presencia de una base como el NaOH o Ca(OH)₂, que tiene que ser añadida al efluente al tiempo, para así mantener el pH de operación deseado (9-9,5). El proceso de oxidación es el siguiente (Montalvo Andia, Yokoyama L Da Fonseca y Teixeira, 2013):

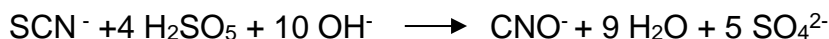


Comparado con otros oxidantes (incluido el H₂O₂), el ácido de caro tiene una elevada velocidad de oxidación, no requiere adicción de catalizadores y es muy eficaz, tanto en soluciones claras como en fangos. Como en el caso del H₂O₂, el cianato formado se hidroliza espontáneamente generando carbonato y amonio.

El residuo de ácido peroxosulfúrico (H₂SO₅) que puede permanecer en la solución se descompone según la reacción siguiente generando ácido sulfúrico y oxígeno:



El ácido de caro, al contrario que el H_2O_2 , es capaz de oxidar al tiocianato según la reacción:



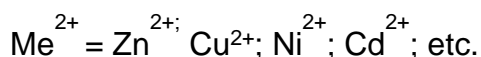
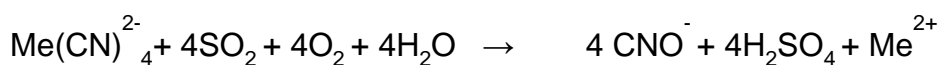
Esto constituye una ventaja particularmente importante para el reciclado de efluentes tratados que van a ser reenviados a lechos biológicos para tratamiento de residuos de matriz sulfúrica. Mejora, además la precipitación de metales pesados al eliminar los complejos de SCN^- .

El ácido de caro se utiliza en aplicaciones de tratamiento de lodos, donde la adición de un catalizador de cobre no es deseable, que es típicamente sólo en situaciones en las que no es adecuado el dióxido de azufre y aire de proceso.

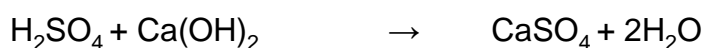
VII.A 4.1.5 Proceso de oxidación con dióxido de azufre y aire (INCO)

Es un proceso de oxidación con una mezcla de dióxido de azufre y aire, la cual rápidamente oxida el cianuro libre y el cianuro WAD presentes en la solución acuosa, utilizando como catalizador iones de cobre (II) (Botz, 2000). Las reacciones son:

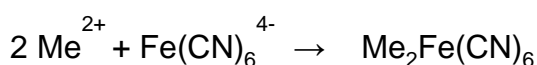
Oxidación:



Neutralización:



Precipitación:



El pH óptimo para el proceso es de 9, pero se lleva a cabo en condiciones razonables en el rango de 7,5 a 9,5. La tasa óptima de dióxido de azufre en el aire inyectado está en torno al 1-2 % (en volumen), aunque el proceso opera bien hasta valores del 10 %. El dióxido de azufre se suele inyectar en fase líquida o gaseosa (por ejemplo, provocando la combustión de azufre puro). Otras fuentes de dióxido de azufre a menudo empleadas en el proceso son el metabisulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) y el sulfito de sodio (Na_2SO_3).

Durante el proceso, los iones tiocianato también son oxidados por una reacción similar, aunque cinéticamente menos favorable (si hubiese especial interés en oxidar el tiocianato, se podría catalizar con níquel, cobre o cobalto):



Al igual que ocurría en el proceso de oxidación mediante peróxido de hidrógeno, los iones hierro presentes en la solución permanecen en su forma reducida (Fe^{2+}), siendo entonces susceptibles de ser precipitados como sal de cianuro doble (con exceso de zinc, cobre o níquel).

El principal inconveniente del proceso es la introducción en el sistema de grandes cantidades de iones sulfato, incrementando considerablemente la concentración de sales disueltas. Por otra parte, el proceso es muy sensible a diversos parámetros como son el pH, la concentración de metales en solución, las concentraciones de hierro y cobre y la presencia de aniones como NaSCN y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, la viscosidad y la transferencia de oxígeno (Betz, 2000, Pérez, 2007)

Aunque se alcanzan los límites deseados en el caso del cianuro, los efluentes resultantes continúan teniendo elevadas concentraciones de subproductos que los hacen tóxicos para los organismos vivos. Así, es generador de gran cantidad de subproductos: cianato, tiocianato, sulfato, amonio, nitrato, algo de cianuro libre y una elevada concentración de cobre. Además, el proceso INCO forma grandes volúmenes de lodos ricos en sulfato de calcio que encarecen el proceso (Pérez, 2007).

VII.A.4.2 Proceso de recuperación de gas cianhídrico

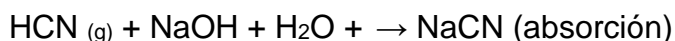
VII.A.4.2.1 Acidificación/ Volatilización/ Reutilización (AVR) con ácido sulfúrico

En el manejo de las soluciones de cianuro, se adoptan esfuerzos importantes para garantizar que el pH se mantenga siempre en medios alcalinos, para que el gas tóxico cianuro de hidrogeno no sea puesto en libertad

A pH menores de 8,0, los compuestos de cianuro WAD y algunos cianuros se convierten en HCN gaseoso, escapando de la solución para luego ser absorbidos fácilmente en una solución alcalina de hidróxido de sodio.

Las tres reacciones principales que participan en el proceso de recuperación de cianuro son:





Este proceso básico ha sido utilizado en una decena de sitios en todo el mundo para afectar la recuperación de cianuro WAD que van desde aproximadamente 70% a más del 95% con las dos mezclas y soluciones (Botz et al., 1995).

VII.B. Tratamiento de los procesos de galvanoplastia en la etapa de electrodeposición

Entre los contaminantes más importantes provenientes de la electrodeposición se encuentran las soluciones cianometálicas y ácidas con cromo. (Degremont, 1979), por lo que es conveniente procesar las corrientes por separado evitando así la formación de compuestos más peligrosos. En el anexo I, figura 18 se encuentra un diagrama general con las operaciones más importantes de un proceso fisicoquímico de tratamiento aguas residuales de una empresa con líneas de recubrimientos electrolíticos.

Los tratamientos para estos contaminantes son los siguientes:

VII.B.1. Tratamiento de complejos de cianuros (explicado en el inciso A.4)

VII.B.2. Técnicas de eliminación de metales pesados

La elección del método de tratamiento depende de la composición de la corriente a tratar, la forma en que esté presente el metal (hierro, oro o cobalto) en el medio, ya sea en forma de sales solubles (medio ácido) o en forma de complejos solubles (medio básico). Las principales técnicas de eliminación de iones metálicos de las aguas residuales son la precipitación química, la oxidación-reducción, el intercambio iónico, los procesos de membrana, la extracción con disolventes, la adsorción sobre carbón activado y la bioadsorción, como así también los tratamientos electroquímicos, los cuales remueven los metales de los vertidos contaminados, y en algunos casos permiten su recuperación (Irabien, 2000; Orozco, 2003).

Por lo que respecta a la composición de la corriente a tratar, en el anexo II, tabla 24 se describe un resumen general de los intervalos de aplicación de las tecnologías de tratamiento de efluentes contaminados por metales descritas en esta sección (Kurniawan, 2006).

En el proceso de precipitación intervienen diversos factores, producto de solubilidad del metal, pH óptimo de precipitación, concentración del metal, agente precipitante, y la presencia de agentes complejantes como cianuros, amonios, por ejemplo (Orozco, 2003).

La precipitación química es el proceso más importante para la eliminación de metales pesados, este se basa en alterar el equilibrio químico del sistema excediendo el producto de solubilidad de las especies.

Esta alteración puede alcanzarse por varios métodos, en general mediante:

- adición de una sustancia que reacciona con el metal, para dar a lugar una forma poco soluble o,
- adición de sustancias que alteren el producto de solubilidad como la cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y sosa cáustica (NaOH).

Se emplean carbonatos de sodio y de calcio para metales cuando su solubilidad correspondiente, dentro de un intervalo de pH, no es la suficiente para acudir a este tratamiento. También la temperatura juega un rol importante en la precipitación de los metales, ya que es uno de los factores que modifican el equilibrio. En la siguiente figura, se observa la solubilidad de algunos metales:

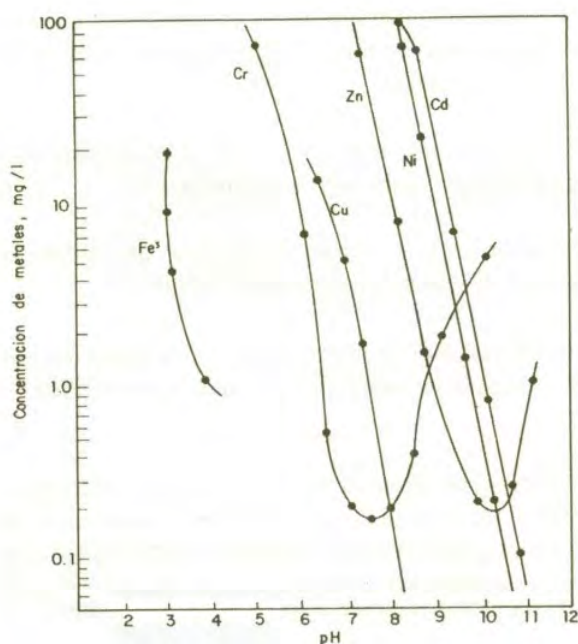


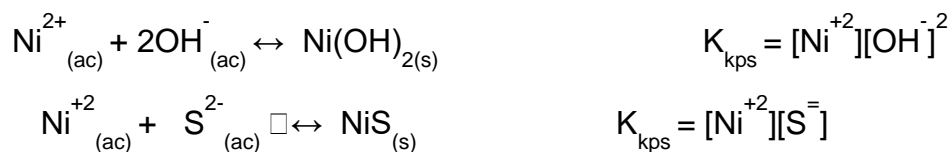
Figura 19. Curva de precipitación de los metales. (Kaifer, 2006)

VII.B.2.1 Precipitación química de níquel

La relación entre la solubilidad del metal y el pH de la disolución depende del tipo de metal que se considere. Existe un pH de mínima solubilidad que es diferente para cada metal, y que no se encuentra necesariamente en el intervalo 6,5–9,5, especificado como estándar para las corrientes residuales descargadas, lo que implica que el ajuste de pH a un valor alrededor de 8,5 puede no producir resultados satisfactorios en la depuración.

La solubilidad del sulfuro de níquel es mucho más pequeña que la de hidróxidos de níquel, siendo esta más efectiva para la eliminación de níquel.

Por lo tanto, el producto de solubilidad es una medida de la eficiencia de la precipitación:

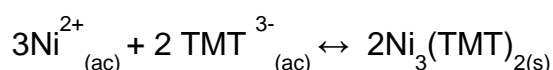


Del tanque de neutralización (donde se ajusta el pH), el agua pasa a un clarificador o decantador en donde los hidróxidos precipitan, formando un fango con elevadas concentraciones de metal que debe retirarse y gestionarse adecuadamente como residuo peligroso.

Hay estudios de hidróxido de níquel de Cisneros-Sánchez, Leyva-Navarro y Capote-Flores (2015) en donde se determinó la influencia de la temperatura, el pH y el tiempo de retención en la eficiencia de precipitación de níquel en forma de hidróxidos. Se establecieron las condiciones bajo las cuales se puede lograr una mayor precipitación de níquel a partir de una solución de sulfatos de níquel, cobalto y manganeso, en presencia de un ion donador de amonio obteniendo como resultado que la precipitación de níquel se favorece con el incremento del pH y la temperatura y alcanzó valores entre 61,4 y 99,6%.

Otra alternativa de precipitación con una sustancia menos tóxica como el trimercapto-triazina (TMT).

Ambos precipitantes reducen significativamente la concentración en solución de estos metales. Sin embargo, tales químicos especialmente el TMT, generan costos adicionales, por lo que se prefiere usarlos en forma adicional al de la precipitación del hidróxido.



Como se dijo anteriormente en el proceso de neutralización, este proceso ocurre dentro de un tanque de neutralización, para una correcta precipitación de los metales se recomienda la aplicación de una mezcla rápida al inicio de la operación seguida de una disminución de la velocidad de agitación que favorezca la floculación. Como consecuencia de la precipitación, se forma un fango con elevadas concentraciones de metal que debe retirarse y gestionarse adecuadamente como residuo peligroso.

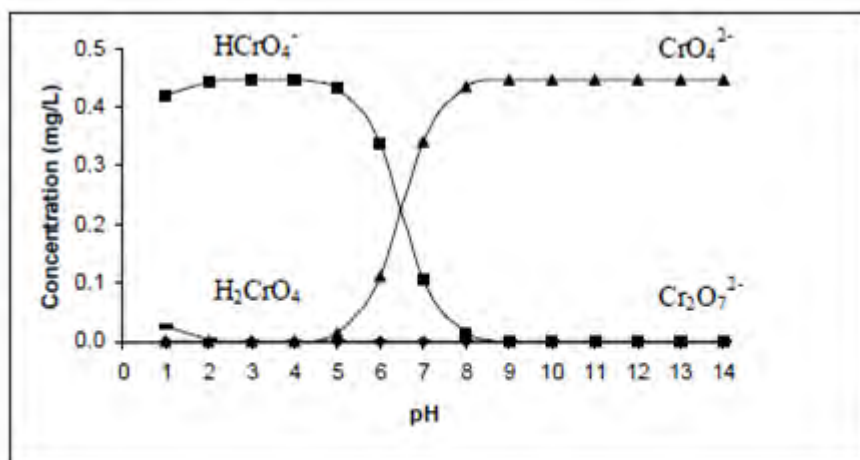
VII.B.3 Tratamientos de efluentes con contenido de cromo (VI)

VII.B.3.1 Procesos de reducción y precipitación de cromo (VI)

El proceso consiste en la reducción en un medio ácido del cromo (VI) a cromo (III), y su posterior precipitación a hidróxido se realiza mediante la etapa de neutralización (Degremont, 1971). La velocidad de reacción es muy sensible al pH, así a pH fuertemente ácidos es muy rápida, sin embargo, en cuanto aumenta el pH, la velocidad decae.

Dependiendo de las características específicas de las aguas residuales que se han estudiado, se reportan resultados diferentes, desde 90 hasta 99,9% de remoción, obtenidos con la aplicación del proceso de coagulación - sedimentación utilizando coagulantes minerales, en forma individual o combinada (Armenta, Camperos y Nacheva, 2003).

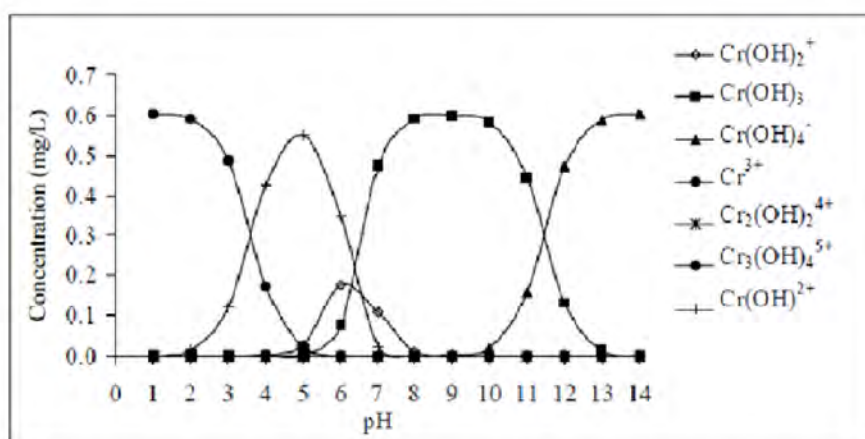
En solución la proporción de los iones del cromo (VI) depende del pH como se puede apreciar en la figura 20. A pH neutros y alcalinos el CrO_4^{2-} , es la forma predominante, conforme disminuye el pH la concentración de HCrO_4^- aumenta, mientras que a pH bajos la especie dominante es el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, (Kumralf, 2007).



Cr(VI) speciation as a function of pH (ionic strength of about 0.01 M and $\text{Cr(VI)}_{\text{conc.}} = 1.0 \text{ mg/L}$) (Source: visual MINTEQ program).

Figura 20. Especiaciones de cromo (VI) en función del pH. (Kumralf, 2007)

Los resultados indican que las especies más importantes son Cr^{3+} , CrOH^{2+} , Cr(OH)_3 y Cr(OH)_4^- . El cromo (III) puede existir en forma ionizada a pH menor de 3, en este estado su movilidad es alta (soluble). Mientras que a pH superior a 3,5, se lleva a cabo su hidrólisis. Específicamente a pH entre 3,6 y 6,3 se forman los siguientes compuestos: CrOH^{+2} , Cr(OH)_2^+ ; a pH entre 6,3 y 11,5 se forma Cr(OH)_3 y a pH mayores de 11,5, Cr(OH)_4^- (Kumralf, 2007).

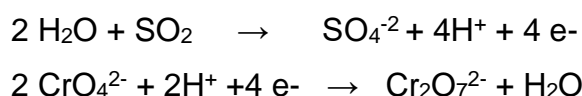


Cr(III) speciation as a function of pH (ionic strength of about 0.01 M and $\text{Cr(III)}_{\text{conc.}} = 1.0 \text{ mg/L}$) (Source: visual MINTEQ program).

Figura 21. Especiaciones de cromo (III) en función del pH. (Kumralf, 2007)

En cuanto a la formación de sulfuros y los carbonatos de cromo son inestables. Todo esto indica que los reactivos precipitantes más factibles para la remoción del cromo (III) son los hidróxidos, pero para la precipitación también pueden ser utilizados otros agentes alcalinos, como por ejemplo los carbonatos. Los hidróxidos que han encontrado mayor aplicación en la práctica son NaOH y Ca(OH)₂. De los carbonatos, por su alta solubilidad y fácil manejo, el Na₂CO₃ presenta mayor interés (Armenta, Camperos, y Nacheva, 2003).

Esto es gracias al potencial de reducción del ión cromato ácido a cromo (VI) es 1,35 V, como se observa en el diagrama de Pourbaix, figura 22, lo que demuestra un muy alto potencial redox positivo, por lo tanto es un fuerte oxidante e inestable en presencia de donadores de electrones, como lo es el dióxido de azufre ($E^{\circ}_{(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2)} = 0,20 \text{ V}$) entre otros, cuyas reacciones redox son:



En donde el potencial estándar de la reacción es positivo y la variación energética de Gibbs negativa, lo que demuestra una reducción espontánea de cromo (VI) a (VI) bajo esas condiciones.

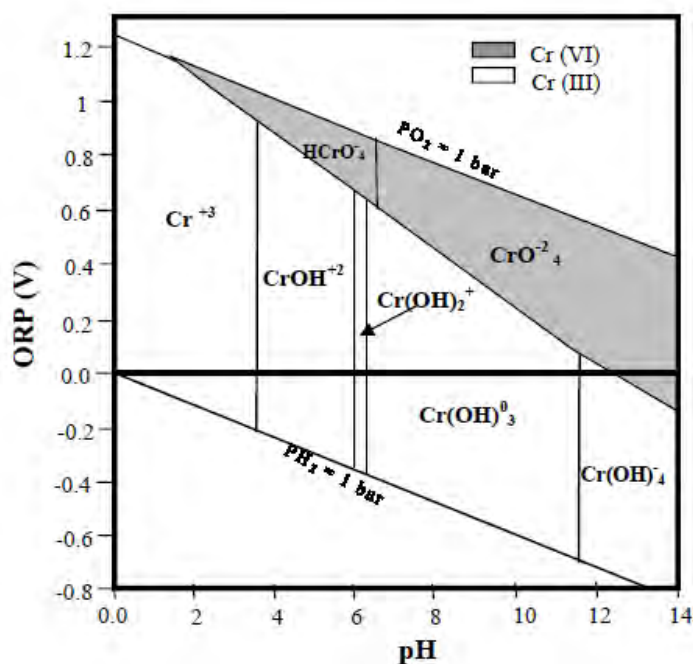


Figura 22. Diagrama Eh-pH para las especies del Cromo en solución acuosa.
ORP: Potencial de óxido reducción (Epa,2000).

Como agentes reductores se utilizan el dióxido de azufre y sus sales, el bisulfito sódico o sulfato ferroso. En la reducción con bisulfito de sodio o sulfato ferroso, se puede observar que las reacciones con bisulfito sodio a un pH inferior a 2,5 son casi espontáneas, denotando una disminución de la velocidad de reacción de reducción de cromo (VI) a (III) a medida que aumenta el pH (umbral crítico pH:3,5). La reducción con sulfato ferroso es más tolerante y puede efectuarse a pH inferiores a 6 (Degremont, 1971).

La reacción al igual que en el caso de los cianuros se controla instalando en el tanque de reacción un peachimetro y un electrodo redox, en este caso el pH controla la dosificación de ácido para que el pH se mantenga próximo a 1 y el electrodo redox de nuevo nos indicará el final de la reacción.

Una vez reducido el cromo (VI) a (III) se procederá a su precipitación química. Tal proceso consiste en la adición de un alcalino como el hidróxido de sodio o hidróxido de calcio a un pH comprendido entre 7,8 y 8,5. A pH superiores existe peligro de redisolución por formación de cromatos, siempre en los casos que se neutralice mediante el hidróxido de sodio.

Este riesgo es considerablemente inferior en el caso de neutralización mediante el hidróxido de calcio. Los efluentes resultantes pueden tener, pequeño o no cromo (VI) residual. La reducción del Cromo (VI), por medio bisulfito de sodio es preferida por las cantidades

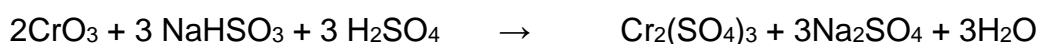
relativamente pequeñas de lodo producida (Degremont, 1971, Armenta., Camperos, Nacheva y Vigueros ,2003).

Las reacciones de reducción son:

Con dióxido de azufre:



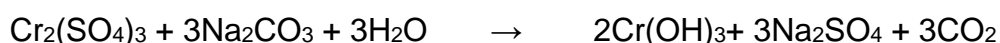
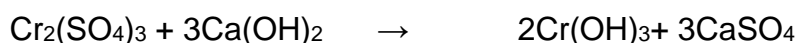
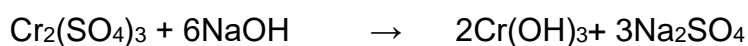
Con bisulfito de sodio:



- Con sulfato ferroso:



Subsecuente neutralización del sulfato crómico con hidróxido precipita hidróxido crómico:



Estudios realizados por Dean A.J. (1990), revelan que a un pH 7-8, la concentración de cromo (III) soluble en equilibrio con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es alrededor de 10^{-9} a 10^{-12} mol/L. De esta manera, es posible alcanzar una alta eficiencia de remoción utilizando el método de precipitación de Cr^{3+} .

Es muy importante tener en cuenta los sub productos generados en la precipitación, no para el caso de Na_2SO_4 que es soluble y queda en la fase líquida, sino en la formación de CaSO_4 que se genera por una sobresaturación de la solución, ya que precipita junto con la del $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (Nacheva, Armenta., Vigueros y Camperos, 2003).

La formación de dos tipos de precipitados, en el caso de aplicar cal como reactivo químico, implica la formación de mayores cantidades de lodo en el proceso, cuya separación y posterior espesamiento presenta ciertas dificultades y que ha de gestionarse como residuo peligroso terminando en un relleno de seguridad dada su composición (Irabien, 1999).

En tratamiento con carbonato de sodio, a diferencia de los con cal e hidróxido de sodio, provoca formación de CO_2 , lo cual dificulta la separación del precipitado por sedimentación.

Utilizando las propiedades del cromo, presentadas anteriormente, la recuperación del Cr^{3+} del precipitado se puede realizar mediante acidificación.

La aplicación de H_2SO_4 permite obtener un sulfato de cromo según la reacción:



Para fines de recuperación del cromo (III) del precipitado, la presencia de CaSO_4 , en el caso de precipitación con cal, no perjudica el proceso ya que este queda insoluble en la acidificación (Nacheva, et al., 2003).

VII.B.3.2 Recuperación de cromo (VI)

VII.B.3.2.1 Intercambio iónico

Este proceso de recuperación y reciclado es utilizado en las plantas de cromado cuyas aguas residuales están constituidas por CrO_4^{2-} . No obstante, la viabilidad técnica de esta operación exige la purificación de las soluciones residuales, para evitar la acumulación de los iones metálicos como hierro (III), Cobre (II) o Níquel (II), procedentes de las superficies tratadas, así como cromo (III), resultante de la reducción parcial de CrO_4^{2-} . Además, resulta conveniente reajustar la concentración de cromato en el líquido reciclado, para situarla en niveles más próximos a los empleados en las disoluciones departida. Ambos objetivos se pueden conseguir mediante el tratamiento de por intercambio iónico, representado en el siguiente esquema.

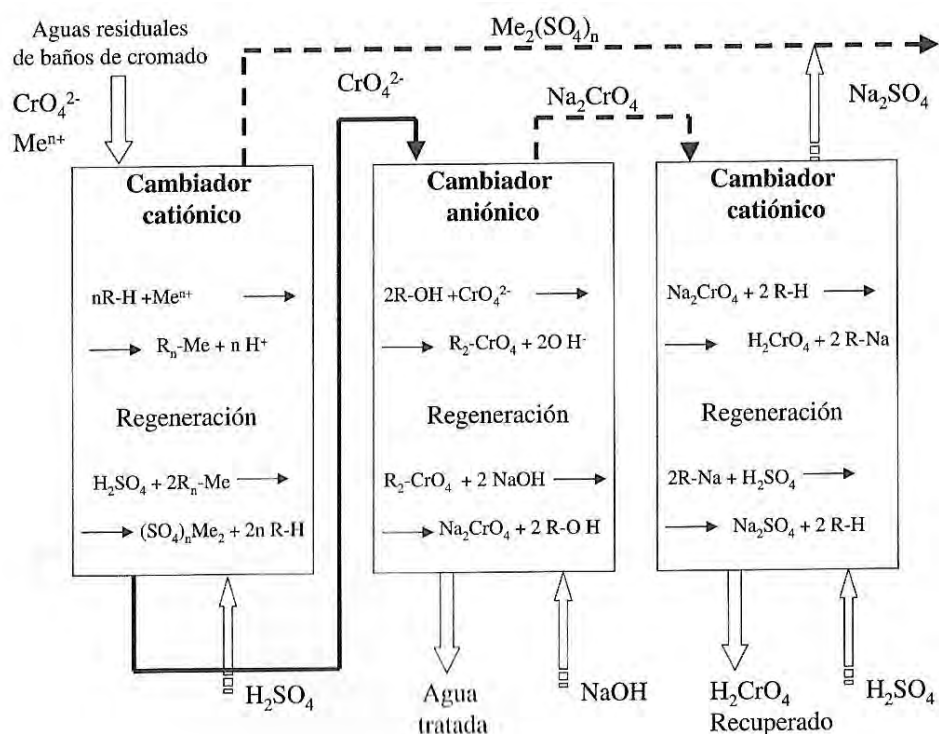


Figura 23. Recuperaion de cromo (VI) (CrO_4^{2-}) (Irabien y Rodriguez, 1999).

En la primera columna, el empleo de la resina catión catiónica en forma acida (RH), que permite retener los iones metálicos que impurifican la disolución extraída del baño. En

la segunda columna se retiene el CrO_4^{2-} mediante una resina aniónica en forma de ROH, del cual se eluye posteriormente como Na_2CrO_4 , empleando una disolución NaOH, con lo que además se generan resinas. La disolución de Na_2CrO_4 pasa a una tercera columna similar de la que se extra H_2CrO_4 del 4-6% y una pureza suficiente para ser reciclada, precio ajuste, en su caso, de su concentración por la adición de nuevo cromado. Como en la columna de cabeza se genera H_2SO_4 , lo que produce pequeños volúmenes de aguas residuales que contienen las impurezas metálicas retenidas, en forma de sulfatos, y de la que se deben eliminar antes de su vertido final. Los iones metálicos son precipitados con una disolución alcalina, como se explicó en el inciso B.2, constituyendo los lodos resultantes.

Es el único residuo del proceso potencialmente catalogados como residuos peligrosos por la presencia de metales pesados, lo cual representa un problema de bastante menor entidad del que se generaría de no mediarlo con la operación de recuperación de CrO_4^{2-} descrita. Dicha operación se beneficia a demás, de la posibilidad de reciclar el agua efluente de la columna intermedia, ya que su calidad lo permite (Irabien y Rodríguez, 1999).

Un trabajo de Investigación efectuado tuvo como objetivo general evaluar el proceso fisicoquímico de cromado en una planta de tratamiento de una empresa productora de acero galvanizado. Primero se estimó la concentración de Cromo (VI) presentes en los lodos originados en la planta de tratamiento y, posteriormente se efectuó la evaluación en el comportamiento de la concentración de cromo (VI), zinc y el pH presente en el tanque de ácido crómico. Seguidamente se aplicó y analizó el método de resina de intercambio iónico para remover los metales de zinc disueltos, cromo (VI) en el efluente cromado, obteniendo así la data suficiente para diseñar los intercambiadores iónicos y dar a conocer el proceso seleccionado como es el sistema manual de bypass para remover y recuperar cromo (VI) (Irabien y Rodríguez, 1999).

VII.B.3.3.2 Adsorción

Los Investigadores Ma M., Lu1 Y., Chen R., Ma R. Wang Y., (2014) realizaron ensayo con el barro rojo (RM) como adsorbente de cromo (VI). El barro rojo surge como un subproducto de desecho durante la lixiviación alcalina de la bauxita en el proceso Bayer. La composición química de RM es: SiO_2 (17,56 %), Fe_2O_3 (34,33 %), Al_2O_3 (17,09 %), CaO (16,84 %), MgO (0.46 %), K_2O (0,04 %) y Na_2O (2,88 %).

El lodo rojo tiene un gran potencial para la eliminación de cromo (VI) debido a su estabilidad química, mecánica en comparación con otros materiales, barro rojo contiene

una gran cantidad de hierro, óxidos metálicos e hidróxidos de aluminio. Estas sustancias proporcionan base material para la adsorción de cromo (VI).

Se utilizó lodo rojo acidificado (ARM) como un adsorbente para la eliminación de cromo (VI) a partir de solución acuosa modelo, en donde se investigó el efecto del tiempo de contacto, pH de la solución inicial y la temperatura sobre la adsorción, y para analizar la isoterma de adsorción de ARM para el cromo (VI).

Cuando RM se trató con HCl, los óxidos de hierro, calcio, sodio y aluminio se convierten a sus respectivos cloruros. El calcio y algunas otras sales solubles en ácido se disolvieron parcialmente, generando cavidades y cargas sobre la superficie en el proceso de acidificación. Es la razón por qué el tratamiento ácido podría dar lugar a una mayor área de superficie específica, generando así una superficie porosa donde las partículas de adsorbente se cargan positivamente, lo que facilita la adsorción de iones HCrO_4^- .

La dependencia de la temperatura del proceso de adsorción, como se observa en la figura 24, se asocia con varios parámetros termodinámicos. La eficacia de adsorción de cromo (VI) disminuye al aumentar la temperatura, lo que indica que es un proceso exotérmico. Siendo 30°C la temperatura de máxima cuyos valores de valores positivos de energía libre de Gibbs, lo que indican que la absorción de cromo (VI) en ARM no es un proceso espontáneo a las temperaturas de trabajo.

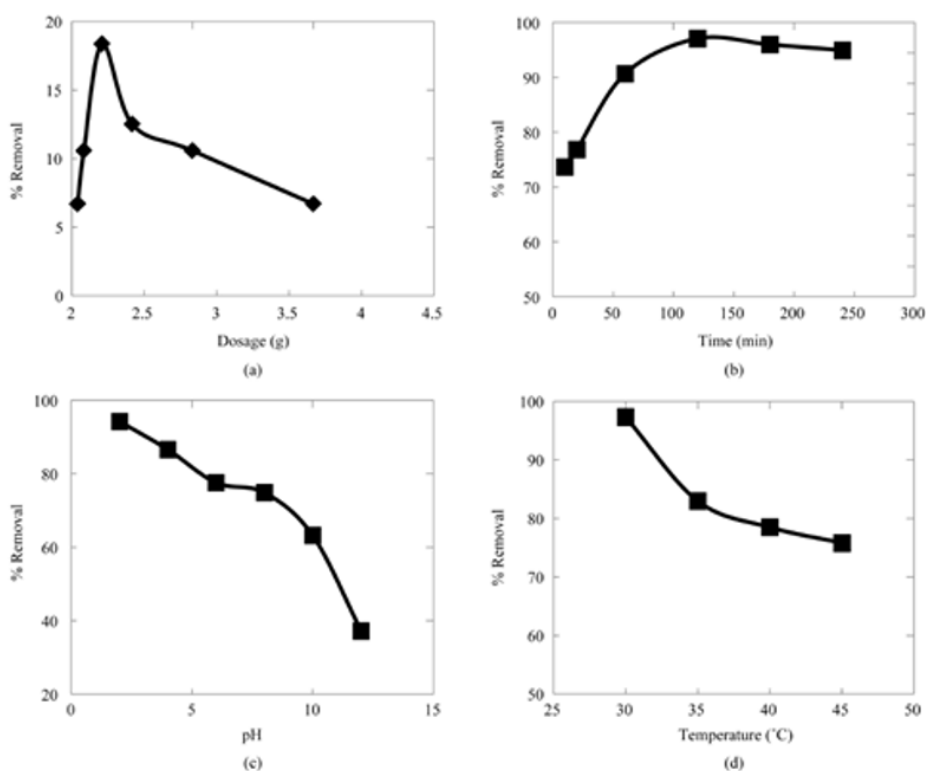


Figura 24. Efectos de la dosis en la absorción (a), tiempo de contacto (b), pH (c) y la temperatura de reacción del cromo (VI) (Ma, 2014)

VII.B.4 Eliminación de COV

VII.B.4.1 Arrastre con vapor de agua o aire

Denominados como procesos de “stripping”, para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COV), como disolventes clorados (tricloroetileno, clorobenceno, dicloroetileno, etc.) o contaminantes gaseosos (amoníaco, etc.). En el arrastre por aire los componentes volátiles de la fase líquida son transferidos a una corriente de aire. Se aplica a fases líquidas que contienen concentraciones bajas o moderadas, generalmente por debajo de 200 mg/L de compuestos volátiles y semivolátiles (Irabien y Rodríguez, 1999).

En general se encuentran susceptibles de tratamiento con arrastre por aire compuestos con valores de constante de Henry comprendidos entre 1 y 1000 atm, aumentando la eficacia cuanto mayor es H, el cual es dependiente de la temperatura, una vez recogidos son recuperados por medio de destilación fraccionada, especialmente los disolventes procedentes de la limpieza (Irabien y Rodríguez, 1999).

El ahorro de costos se refleja en un doble sentido; por un lado, la cantidad de residuos a eliminar de forma controlada o por destrucción se reduce enormemente y, por otro, cabe la posibilidad por parte del productor de optar por emplear disolvente reciclado y reducir al mínimo la adquisición de nuevos productos en el mercado.

VII.B.4.2. Adsorción en carbón activado granular

Separa el componente tóxico de las corrientes líquidas o gaseosas mediante la adsorción de carbón activo micro poroso

El carbón activo es un producto caro. La gran ventaja del carbón activo como adsorbente descansa en la posibilidad de reactivación (hasta 30 veces o más) sin pérdida apreciable de poder de adsorción

Se han desarrollado tres métodos de regeneración:

1.- Regeneración con vapor: Este método se limita a la regeneración del carbón que sólo haya adsorbido algunos productos muy volátiles; sin embargo, la aplicación del vapor puede ser interesante para desobstruir la superficie de los granos y esterilizar el carbón.

2.- Regeneración química: Acción de un disolvente utilizado a una temperatura próxima a 100° C y pH elevado. La ventaja de este procedimiento, a igualdad de inversión, es que produce pérdidas mínimas de carbón activo (1%). Por el contrario, el empleo de reactivos químicos para la regeneración da lugar a la formación de efluentes en los que el disolvente

debe recuperarse por destilación. Seguidamente, los contaminantes, a menos que puedan recuperarse, se eliminan por incineración.

3.- Regeneración térmica: Usualmente la reactivación se lleva a cabo calentando el carbón agotado hasta 930° C aproximadamente en atmósfera controlada, para que no se inflame el carbón. Los productos orgánicos adsorbidos se queman y el carbón activo se restaura básicamente hasta su capacidad inicial de adsorción. Presenta los inconvenientes de fuertes inversiones, ya que el horno debe ir provisto de dispositivos de control de atmósfera y de temperatura, de un sistema de deshidratación a la entrada y que, aproximadamente el 5-10% del carbón se pierde en cada caso por el horno y hay que remplazarlo por nuevo.

En muchos casos, el carbón activo en polvo agotado contiene cantidades importantes de materiales combustibles, debidos sobre todo al "lodo" formado durante el tratamiento de las aguas residuales. En este caso puede ser de interés la combustión de una parte de estas materias volátiles dentro del horno, reduciéndose así el consumo de energía de éste. Hay que controlar muy bien la cantidad de aire alimentado a la combustión, así como las pérdidas de carbón por oxidación.

VII.C Lodos

VII.C.1 Tratamientos de lodos

En la mayoría de los tratamiento de aguas residuales explicadas, se producen junto al agua depurada, una serie de lodos o fangos que deben ser tratados adecuadamente. Según el tipo de tratamiento y la naturaleza de los contaminantes eliminados, serán lodos de naturaleza predominantemente. Ver anexo II, tabla 25 (Irabien y Rodriguez,1999).

Según el decreto 1540/16, artículo N°45, los sedimentos, lodos u otras sustancias sólidas y semisólidas provenientes de los sistemas de tratamiento de líquidos residuales, no podrán ser volcados a un cuerpo receptor hídrico.

VII.C.2 Posibilidades de aprovechamiento de los lodos en la galvanoplastia

La posibilidad de aprovechar un lodo depende de su contenido metálico y tipo de metal presente. La conducción y el tratamiento de los flujos parciales de aguas residuales, así como la precipitación con sosa ofrecen la posibilidad de generar un lodo más aprovechable.

Los métodos de aprovechamiento pueden clasificarse de manera general en dos categorías, en primer lugar, están los procedimientos enfocados a recuperar el contenido

metálico del lodo para reincorporarlo al mercado, la segunda categoría incluye los procedimientos que aprovechan el contenido no metálico (mineral) en el lodo.

Los métodos de la primera categoría pueden clasificarse en dos procedimientos fundamentalmente diferentes para recuperar metales de lodos del proceso de galvanizado:

-Tratamiento pirometalúrgico: Los lodos enviados a tratamiento deben presentar una composición lo más uniforme posible para evitar que afecten el proceso pirometalúrgico. Los diferentes compuestos contenidos en el lodo (metales pesados, compuestos orgánicos como por ejemplo formadores de complejos, abrillantadores, compuestos de cloro orgánicos, calcio, etc.) no deben aumentar las emisiones al aire o al agua generadas en el proceso, tampoco deben limitar el aprovechamiento de la escoria metalúrgica generada ni perturbar la operación normal de la planta. Las plantas recuperadoras tienen especificaciones para la concentración máxima de determinadas sustancias que puede aceptarse a fin de no alterar el proceso.

-Tratamiento hidrometalúrgico. Se recuperan a través de una combinación de varios métodos químicos en húmedo, por ejemplo: la precipitación, extracción, cristalización o electrólisis. Por eso son aptos para procesar residuos líquidos. Los materiales sólidos, antes de ser procesados, tienen que someterse a un proceso de disolución o neutralización.

Para que sea viable este método, el lodo debe presentar un determinado contenido de metal de valor para que pueda ser aprovechado. Además, debe asegurarse que el resto de las sustancias contenidas en el lodo no perturben el proceso de aprovechamiento.

La empresa recuperadora necesita, en última instancia, un análisis completo del lodo para poder decidir si éste se puede utilizar y en qué condiciones. Si actualmente un lodo no se está aprovechando, la empresa debería contactar a empresas recuperadoras y solicitar las especificaciones particulares para que un lodo pueda aprovecharse.

VII.C.3 Vías alternas para el reciclaje, reuso, tratamiento y disposición final de residuos

Al seleccionar alguna de las vías propuestas de aprovechamiento o eliminación, deben observarse los valores límite para los distintos componentes de los residuos que se requieren en cada tipo de manejo, cuyos límites se encuentran establecidos en el decreto 1540/16, pautas para los sistemas de tratamiento y disposición de líquidos residuales mediante infiltración en terreno, los cuales se deberán ajustarse a lo establecido por la Autoridad de Aplicación.

En caso de que el aprovechamiento fracasara por alguna sustancia que lo impida, la empresa generadora puede buscar opciones para reducir la concentración de estas sustancias perturbadoras en el lodo.

Las operaciones que conducen al tratamiento de los lodos son:

- Espesamiento: Reducción de volumen en tanques de sedimentación o flotación, según la naturaleza del fango. A veces se realiza un acondicionamiento previo, de tipo físico- químico (coagulación floculación) o térmico.
- Deshidratación y secado: Con el objetivo de una eliminación lo más completa posible del agua del fango, normalmente con una etapa de acondicionamiento previo. Los métodos más utilizados son: filtro de arena, filtros de vacío, filtros prensa, filtros banda, centrífugas, evaporación térmica o en eras de secado.

En el anexo I, figura 25 muestra un diagrama de flujo para el tratamiento de aguas residuales generados en el procesos de cromado en un taller, y como resultado final se obtienen lodos deshidratados mediante la utilización de filtros de arena, las imágenes de dicho proceso se pueden observar en el anexo I, imagen 26.

En Comodoro Rivadavia no hay una planta de tratamiento que trate los lodos generados, por lo tanto, se almacenan previa autorización de la Autoridad de Aplicación hasta ser transportado por un transportador de residuos peligrosos autorizado hasta una planta de tratamientos.

Una vez allí, el destino final dependerá según la naturaleza del fango, siendo la forma de evacuación de estos muy diferentes entre sí:

- Los fangos minerales relativamente estables y no tóxicos (carbonatos cálcicos, hidróxido férrico, sulfato de calcio) pueden esparcirse (abono), descargarse en escombreras al aire libre o utilizarse como material inerte (relleno de carreteras).
- Los fangos minerales inestables o tóxicos (hidróxidos ferrosos, hidróxido metálico diversos, fluoruro de calcio) deben almacenarse en vertederos controlados, estabilizados, o incluso en algunos casos tratarse por incineración. (Degremont, 1991).

En el anexo II, tabla 26 “Vías de manejo recomendadas”, del manual de Concepto de manejo de residuos peligrosos e industriales para el giro de la galvanoplastia (1998), se detallan las vías de manejo y disposición final recomendadas para los residuos generados en estos procesos, tomando como referencia los tipos de manejo establecidos en el reglamento técnico TA BFALL de Alemania (Comisión Ambiental metropolitana, 1998).

Las vías de manejo o eliminación mencionadas en la columna “Manejo actual” son vías empleadas por diferentes empresas entrevistadas y, por lo tanto, sólo son ejemplos de gestiones. La lista incluye también residuos que no son atribuibles al proceso de galvanizado directo; pero estos otros residuos se generan frecuentemente en trabajos preparativos o en instalaciones que se operan paralelamente con la galvanización.

En la tabla las vías de manejo se indican en el orden de preferencia a pretender, esto es reciclaje antes de tratamiento y tratamiento antes de disposición final.

La autoridad de aplicación es el medio para contactar y obtener un listado actualizado de las empresas autorizadas para llevar a cabo el transporte, reciclaje, tratamiento o disposición final de residuos peligrosos.

VIII FORENSE

La investigación ambiental forense se apoya en la combinación de técnicas de evaluación ambiental de sitios y química analítica, resultando una herramienta de utilidad para la justicia. Requiere de estudios de campo, determinaciones analíticas, interpretación de los datos y modelización de los escenarios, en el marco de un caso judicial sobre contaminación ambiental y sus causas.

Una contaminación ambiental, exhibe una característica química definida, una huella digital que puede presentar un gran número de concentraciones de diferentes componentes, cuya relación de proporción será definida.

En un análisis forense se utilizan distintos métodos para el reconocimiento de estos patrones, identificando así la fuente contaminante.

En el caso que la contaminación provenga de una matriz líquida (arroyo, lago, mar, agua subterránea o en un efluente) cuya diversidad de compuesto que forman es muy variada para cada caso, el principal objetivo es buscar una relación o patrones de los contaminantes, y compararlos con las descargas provenientes de las aguas residuales.

Se debe tener en cuenta que el suelo también es un medio de control de los contaminantes, dado que actúa como receptor y transmisor de los mismos. Constituye una importante barrera geoquímica para los elementos traza, ya que puede ser contaminado por ellos con bastante facilidad, mientras que, por el contrario, sus mecanismos de liberación son muy lentos, lo que provoca su acumulación en el terreno.

La inmensa mayoría de los suelos urbanos o están contaminados por sustancias orgánicas e inorgánicas, o soportan contenidos por encima de los valores normales de los suelos de las respectivas regiones (Baptista, 2005).

Las técnicas o métodos que se utilizan en la química forense son de los más diversos. A continuación, se procederá la descripción de algunos de ellos.

VII.A Utilización de isótopos estables para evaluar la reducción de cromo (VI) a (III)

Muchos elementos de la tabla periódica, entre ellos, el hidrogeno, carbono, oxigeno y azufre O y S, poseen dos o más isótopos estables y se han utilizado desde la década de 1940 en una amplia gama de aplicaciones hidrogenoquímicas. Los isótopos estables no se descomponen con el tiempo, sus núcleos son estables, pero sus abundancias relativas cambian (o fraccionan) cuando los isótopos más ligeros se separan de los más pesados en

respuesta a las reacciones químicas. Los avances técnicos y científicos han facilitado la medición de pequeñas fracciones relacionadas con procesos geoquímicos como la evaporación, difusión, reducción, absorción, oxidación y precipitación en elementos como hierro, selenio, cromo, molibdeno, etc., que hace veinte años eran solo especulado o demasiado difícil de medir, dando a luz al nuevo campo de isótopos estables no tradicionales. Estos desarrollos nos brindan nuevos medios para monitorear y modelar la presencia, el alcance y las tasas de las reacciones de interés.

Uno de tales avances fue el desarrollo de nuevos espectrómetros de masas, como el espectrómetro de masas acoplado de iones de múltiples recolectores (MC-ICP-MS). El MC-ICP-MS combina la eficiencia de ionización de un instrumento de plasma acoplado inductivamente con las ventajas de la adquisición de datos de varios colectores, lo que nos permite medir varios isótopos al mismo tiempo. Antes de cualquier preparación para la espectrometría de masas, se agrega a las muestras una muestra conocida de $^{53/52}\text{Cr}$. Con este método se logra una precisión analítica de $\pm 0.15\%$. Los datos de isótopos de cromo se informarán en el estándar $\delta^{53}\text{Cr}$, definida como:

$$\delta^{53}\text{Cr}(\text{‰}) = \left[\frac{\left(\frac{^{53}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}} \right)_{\text{sam}} - \left(\frac{^{53}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}} \right)_{\text{std}}}{\left(\frac{^{53}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}} \right)_{\text{std}}} \right] * 1000$$

En muestras ambientales generalmente el isótopo más liviano está en defecto respecto a la referencia por lo cual tiene valores negativos. En este caso se dice que la muestra esta empobrecida. En el caso contrario se habla de muestras enriquecidas. Las reacciones isotópicas de reducción a cromo (III) son irreversibles, y la velocidad de reacción isotópica dependen de las masas de los isótopos. Los isótopos más livianos forman enlaces muchos más débiles que los más pesados, por ende, en el proceso de reducción ya sea con un compuesto biótico o abiótico la fracción que se reduce, será del isótopo más liviano lo que conlleva un menor requerimiento energético, por lo que monitorear los cambios isotópicos en cromo puede ser una forma más rápida y efectiva de monitorear la reducción (Sueker, 2006). Las investigaciones que analizan el fraccionamiento isotópico de cromo (VI) causado acompañado de estudios de campo bien documentados en áreas con problema de contaminación de cromo, han servido para la identificación del origen de una contaminación mediante la correlación de la fuente y muestras con vestigios de la contaminación (Ellis, 2002).

El estudio ambiental Dr. Andre Ellis (2002) se basó en la composición isotópica de una muestra con cromo (VI) procedente de baños galvánicos y la composición isotópica de cromo (VI) procedente de agua subterránea afectada por las operaciones de cromado, gracias a las técnicas isotópicas de cromo, le permitieron demostrar el grado de reducción de cromo (VI), cuantificar su composición en el origen de la contaminación, como la composición de las aguas superficiales y subterráneas. Tanto el flujo del agua subterránea y modelado de transporte de solutos son herramientas que permiten realizar estimaciones del grado de la reducción de cromo (VI) (Sueker, 2006).

Estudios comprobaron que se requiere la estabilidad a corto plazo de cromo (VI) en muestras de agua subterráneas antes de poder llevar a cabo estos análisis de laboratorio. Según los métodos comúnmente disponibles para la estabilización de cromo (VI), las muestras de agua se filtraron y el valor del pH se ajustó para que fuera igual o mayor que 8 antes del análisis del isótopo cromo. Se encontró que el cromo (VI) es inestable durante cortos períodos de tiempo en muestras de agua subterránea contaminadas antropogénicamente independientemente del tratamiento del agua (por ejemplo, ajuste de pH, diferentes temperaturas de almacenamiento). Los experimentos de laboratorio encontraron que la combinación de cromo (VI) es inestable en presencia de hierro (II), manganeso (IV) y / o dióxido de azufre disueltos. Las concentraciones de umbral de hierro (II) causan un rango de reducción de cromo (VI) entre 10 mg L^{-1} y 100 mg L^{-1} y menos de 1 mg L^{-1} para manganeso. Por lo tanto, los datos isotópicos muestran que las muestras de agua que contienen cromo (VI) deben procesarse in situ mediante la química de la columna de aniones para evitar cualquier cambio de isótopos.

VII. B. Análisis de componentes principales (PCA) para metales pesados

Es un método que permite obtener patrones directamente desde el análisis de los datos ambientales aun desconociendo las fuentes, busca correlaciones y relaciones en los datos entre sí, con unos pocos supuestos o hipótesis.

Estudios recientes de Surywanshi, et al. (2016); se basaron en el estudio de los niveles de concentración y las fuentes de la contaminación por metales pesados en muestras de polvo de caminos recolectadas en varios sitios que incluyen áreas con cuatro actividades diferentes en Delhi, India: industriales, carreteras, residenciales y de uso mixto.

El contenido de metales en polvo de caminos se analizó mediante ICP-MS. Los resultados muestran altos niveles de concentración de níquel, cromo y plomo en áreas industriales. Los coeficientes de correlación de Pearson acoplados con PCA revelaron que

el cromo, el níquel y el plomo están vinculados con fuentes industriales en tanto que el zinc y el cobre proceden principalmente del tráfico vehicular.

A demás las concentraciones medias de metales en el área industrial (cadmio, cromo, cobre, níquel y plomo: 3,61, 299,5, 383,6, 49,9 y 236,5 mg.kg⁻¹, respectivamente) fueron relativamente más alto que los de otras zonas de actividad en Delhi cuyos procesos industriales tales como metalúrgico, galvanoplastia, química, y la quema de combustible, lo que indicaría que podrían ser las principales fuentes de emisiones de metales con tan elevada concentración en aquellas áreas industriales (Surywanshi et al., 2016).

VII. C Técnicas analíticas para la detección de cianuro

El aumento dramático en el número de publicaciones sobre la medición del cianuro es indicativo del gran interés en este campo, no solo por parte de los químicos analíticos, sino también por investigadores de diversos ámbitos ambiental, médico, forense y clínico.

La toxicidad extrema de cianuro y su preocupación ambiental por su uso, continúa generando interés en la búsqueda de métodos fáciles y sensibles para descubrimiento de cianuro, el hecho de comprender las ventajas y las limitaciones de cada uno de ellos, de tal forma de poder decidir que métodos son convenientes en cada caso. (Ma y Dasgupta, 2010)

El trabajo de investigación realizado por Jian Ma y Purnendu K. Dasgupta (2010) describen métodos oficiales para la determinación de cianuros, el cual incluye técnicas técnicas de titulación, espectrofotometría, potenciometría con electrodos selectivos por el cianuro, inyección del flujo (FI) y amperometría. Aunque las técnicas cumplan con los límites establecidos por las legislaciones, operacionalmente las técnicas son complejas, y a menudo requieren preconcentración significativa y/o solventes orgánicos. Las matrices elegidas para la medición fueron: agua, suelo, aire, exhaló de aliento, la comida y los fluidos biológicos (sangre, orina, saliva, etc.)

Por consiguiente, hay métodos alternativos, que son más sensibles y pueden medir directamente el cianuro a niveles de μgL^{-1} , en diferentes tipos de matrices. (Ma et. al., 2010), como lo es en el trabajo de Hye-In Kang y Ho-Sang Shing (2014), en el cual realizaron determinaciones ultra sensibles de cianuro en agua de superficie mediante GC-MS / MS con 2-(dimetilamino)etanotiol. Bajo ciertas condiciones de trabajo establecidas, los límites de detección y cuantificación fueron $0.02 \mu\text{gL}^{-1}$ y $0.07\mu\text{gL}^{-1}$ en 10 mL de agua superficial (Kang y Shing, 2014).

IX CONCLUSIONES

En base a la información bibliografía recopilada, se evidencia que la industria mecano-metalúrgica es una actividad de importancia económica y ambiental, los bienes producidos en este sector cada vez son más aceptados en el mercado; no obstante, los procesos involucrados para obtener tales beneficios, de manera implícita generan residuos que -por sus características peligrosas- requieren una atención especial. Una deficiencia operacional en los procesos o una inadecuada gestión en los tratamientos conlleva no solo el deterioro de la salud de los trabajadores debido a sus emisiones, sino el deterioro de los sistemas de recolección de aguas servidas; y de los sistemas de tratamientos microbiológicos, inhibiendo el desarrollo microbiano; generando un importante aporte en el deterioro del medio ambiente y la salud pública.

Estas contingencias medioambientales han impulsado a la creación de una legislación cada vez más estricta y una exigencia progresiva de informar a las empresas de adecuar sus procesos y procedimientos para el cumplimiento de los límites de vertidos al medio ambiente. Un control y vigilancia de la calidad de estos vertidos, acompañado de buenas prácticas de muestreo y análisis, son herramientas fundamentales para la protección del medio ambiente.

Las empresas deben concientizarse que, en una buena gestión ambiental, está incluido también el rendimiento del negocio. A la hora de cuantificar los costos de aplicación de la nueva reglamentación en materia medioambiental, las empresas deben tener claro que la mejor forma de reducir los costos ambientales es dejando de producir residuos, ya que resulta más económico introducir mejoras en los procesos para reducir estos residuos generados, que invertir dinero en tratarlos, ya que estos costos repercuten en el precio de los productos. Por ello, resulta interesante instaurar un programa de gestión de residuos, donde el objetivo se base en un proyecto de producción limpia, en particular para el sector de galvanoplastia de las empresas, el cual es el sector más comprometido desde los puntos de vista ambiental y legal; y donde haya soluciones integrales o parciales, con respecto a la prevención o minimización de la generación de residuos, y por lo tanto al mejoramiento de la situación ambiental de la empresa.

Algunas estrategias de mejora, para reducir el impacto ambiental, sería la sustitución de materiales, lo que requerirá modificar la química de los baños de proceso o remplazar

los químicos empleados para un proceso en particular. Hay que tener en cuenta que los químicos en los baños varían ampliamente de una empresa a otra, por lo tanto, las opciones que se mencionan a continuación, se describen en términos generales:

- ✓ **Sustitución de baños cianurados** a baños ácidos o alcalinos sin cianuro
- ✓ **Sustitución de cromo (VI) a (III)**
- ✓ **Eliminación del uso de quelantes**, como fosfatos y silicatos en baños de proceso
- ✓ **Eliminación del uso de solventes clorados** y sustituirlos por limpiadores acuosos o abrasivos
- ✓ **Empleo de agua purificada en los baños**, por lo que se ahorran sustancias auxiliares en los baños de recubrimiento, se mejora el enjuague de las piezas y la precipitación de metales pesados durante el tratamiento del agua residual
- ✓ **Reducción de arrastres**
- ✓ **Optimización de enjuagues**
- ✓ **Reciclado del agua de enjuague y de los baños de proceso**, lo que permite la recuperación de ácido sulfúrico, separación de grasas y aceites a través de un proceso de ultrafiltración, tratamiento del agua residual de la galvanización por medio de ósmosis inversa (níquel y cromo en menor proporción), recuperación de químicos de recubrimiento de los enjuagues mediante evaporación y la recuperación electrolítica del metal (en enjuagues o como tratamiento de efluentes)

Por último, es importante resaltar el aporte de la investigación científica de los diversos ámbitos, ya sea ambiental, clínico y/o forense, que han impulsado la creación de nuevas leyes de presupuestos mínimos, un pilar fundamental para la protección del medio ambiente y la salud de las personas en general.

ANEXO I FIGURAS

Figura 1. Imagen satelital del Parque Industrial zona sur Ruta Nacional N°3 tomada en el año 2003 y repetida 15 años después (imagen de Google Earth, 2018)



Figura 2. Imagen satelital del Parque Industrial zona sur de Ruta Nacional N°3 y Provincial N° 26. tomada en el año 2003 y repetida 15 años después (imagen de Google Earth, 2018)



Figura 4. Imagen de un enjuagador, de doble en cascada a contracorriente (CAR/PL, 2010).



Figura 6. Imagen de una planta de niquelado, los bastidores cuelgan en baños de niquelado (CAR/PL, 2010).



Figura 9. Clasificación de cianuros (Botz, 2000)

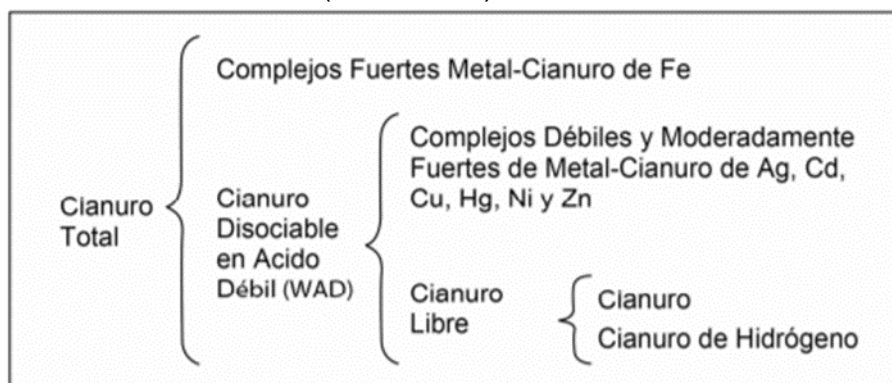
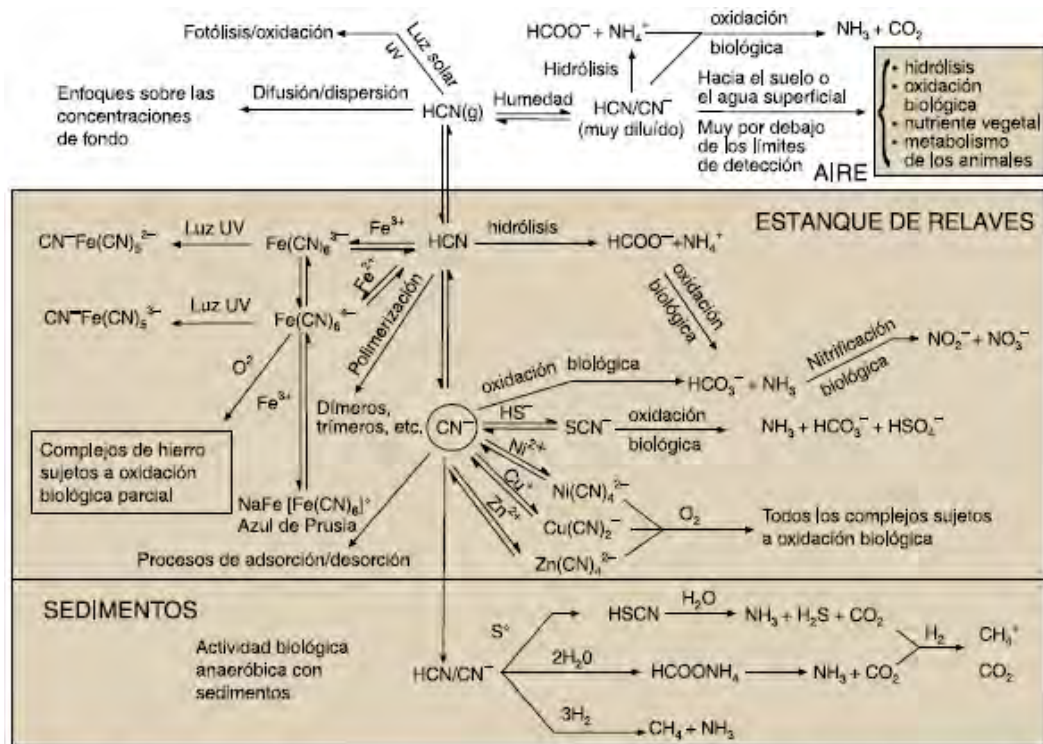


Figura 13. Ciclo del cianuro. (Logsdon et al., 2001)



Fuente: Smith y Mudder, 1991.

Cortesia de Medio Ambiente Australia.

Figura 14. Ciclo del cromo en el ambiente (IPCS, 1988)

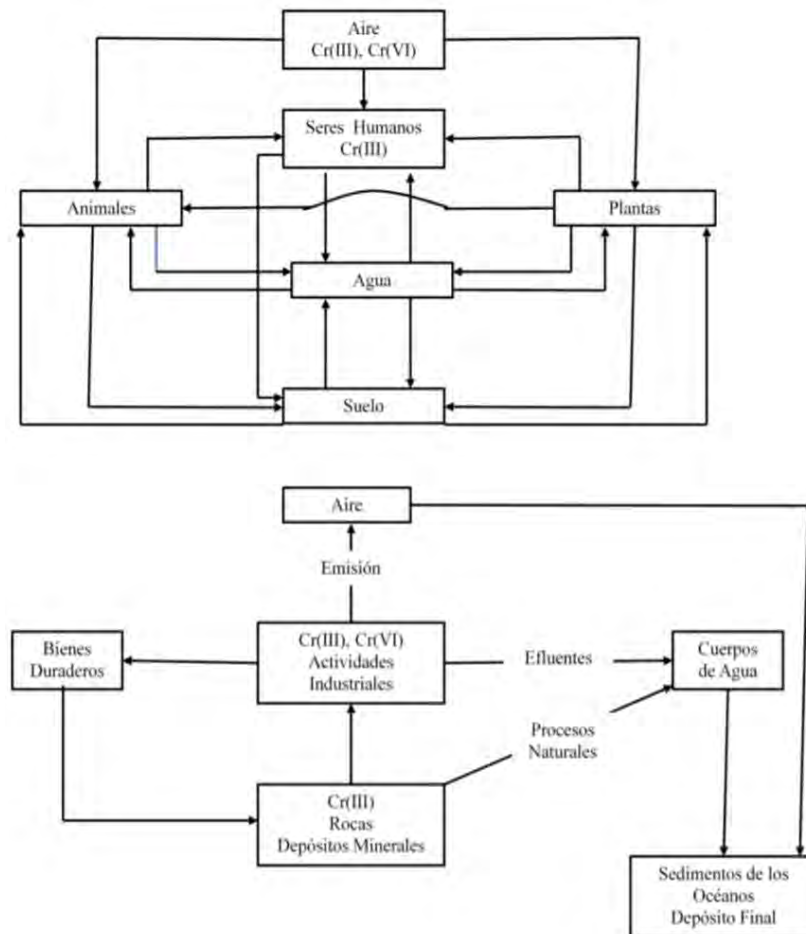


Figura 18. Operaciones más importantes de un proceso fisicoquímico de tratamiento de aguas residuales de una empresa con líneas de recubrimiento electrolyticos

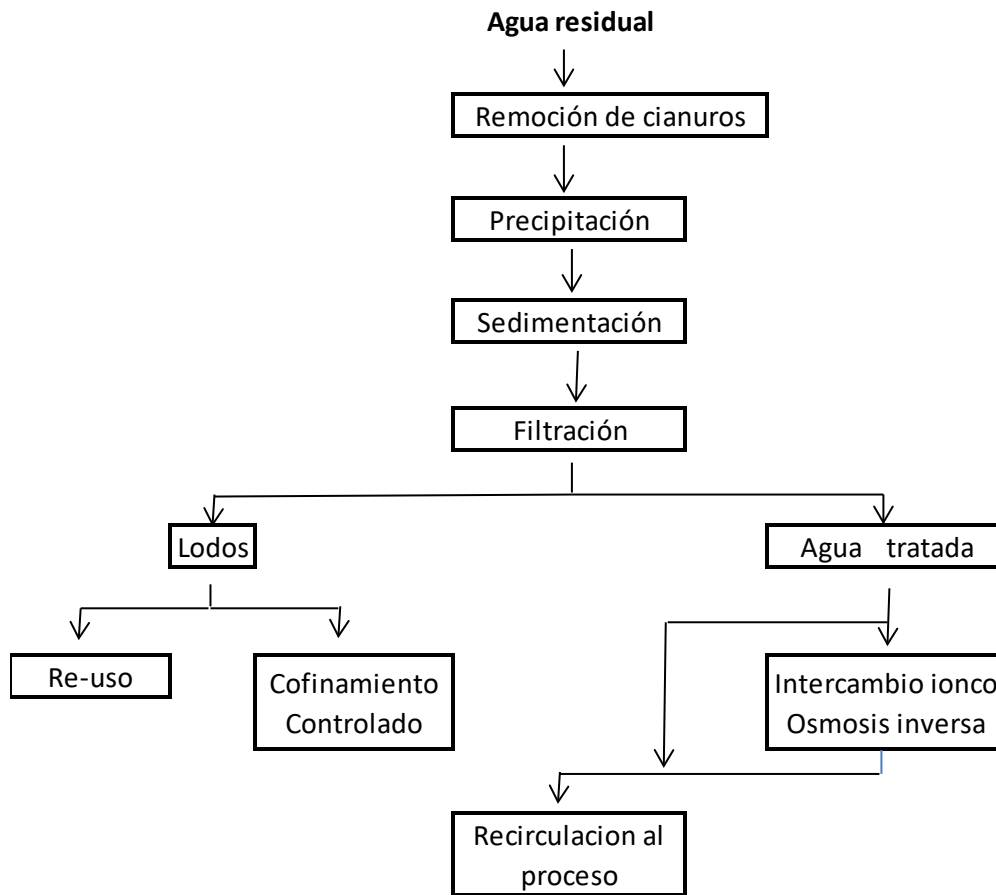


Figura 25. Diagrama de flujo para el tratamiento de aguas residuales provenientes del procesos de cromado en un taller (Material cedido por Medio ambiente de la ciudad de Comodoro Rivadavia)

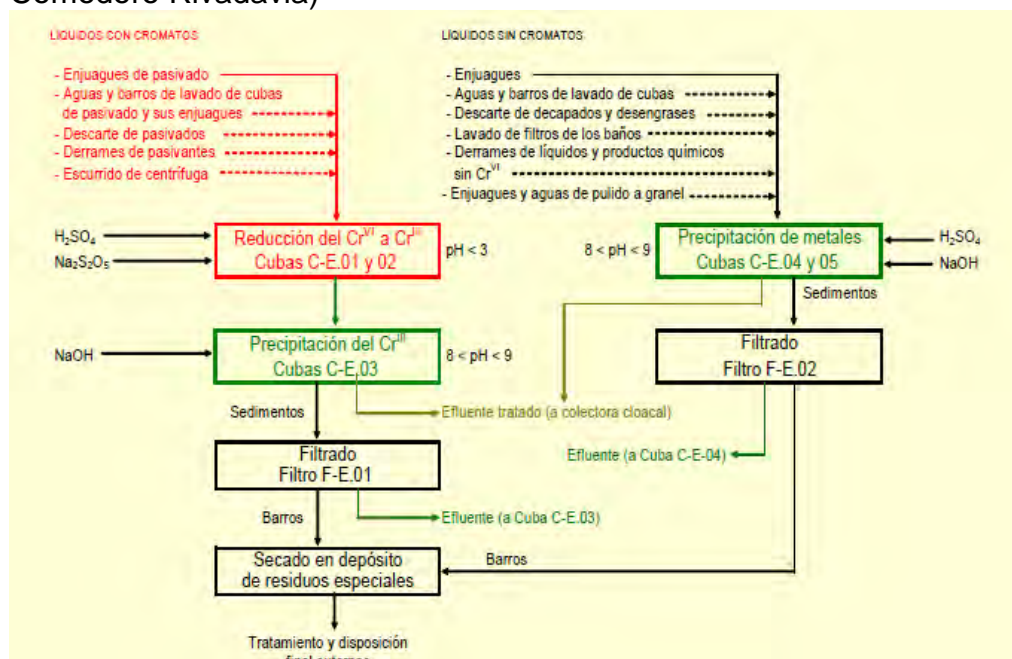


Imagen 26. Secuencia de la deshidratación de barros obtenidos del filtro de arena en el tratamiento de Cromo (VI) en un taller de cromado (Imágenes cedidas por Medio Ambiente de la ciudad de Comodoro Rivadavia)



ANEXO II

TABLAS

Tabla 1 Soluciones de níquel electrodepositado y propiedades típicas de los depósitos (comp. del electrolito en g/l) (Franco y Villagomez, 2001)

FORMULACION	BAÑO DE Ni WATTS	BAÑO DE SULFAMATO CONVENCIONAL	BAÑO DE SULFAMATO CONCENTRADO
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	225 - 300	-----	-----
$Ni[SO_3 \cdot NH_2]_2 \cdot 4H_2O$	-----	315 - 450	500 - 650
$NiCl_2 \cdot H_2O$	37 - 53	0 - 22	5 - 15
H_3BO_3	30 - 45	30 - 45	30 - 45

Condiciones de Operación

TEMPERATURA (°C)	40 - 66	32 - 60	60 - 70
Agitación	Mecánica o aire	Mecánica o aire	Mecánica o aire
Densidad de corriente (A/dm²)	3 - 11	0.5 - 32	Arriba de 90
pH	3 - 4.2	3.5 - 4.5	3.5 - 4.5
Ánodos	Ni	Ni	Ni

Propiedades Mecánicas

	BAÑO DE NÍQUEL WATTS	BAÑO DE SULFAMATO CONVENCIONAL	BAÑO DE SULFAMATO CONCENTRADO
Resistencia a la tensión Mpa	345 - 485	415 - 620	400 - 600
% de Elongación	15 - 25	10 - 25	10 - 25
Dureza Vickers, 100 g de carga	130 - 200	170 - 230	150 - 250

Tabla 2. Distribución de los contaminantes provenientes de los efluentes líquidos en los diferentes compartimentos

VECTOR: AGUA					
Corriente Residual	Origen	Líquido	Gas	Sólido	Biota
Ef fuente líquido	Cromado	iones de cromo (VI) , bario, sodio, dicromato, carbonato, cianuros, acetatos	Emisiones difusas de vapor de agua en la atmósfera y partículas de cromo en los baños de cromado, para soluciones que trabajan a más de 50°C. Gas cianhídrico, Si se vierten aguas cianuradas (provenientes de el proceso de galvanoplastia o decapado) a un desagüe con carácter ácido. COV's provenientes de los procesos de limpieza de superficies metálicas y proceso de pintado. Emisiones de gases de combustión procedentes de calderas utilizadas para calentar baños de proceso y/o secar piezas. Gases nitrosos y de cloruro de hidrogeno provenientes del decapado	El cromo, níquel y compuestos cianurados llegan al suelo por el vuelco directo o por pérdidas . Fangos de tratamiento de efluentes (pretratamientos y depuradoras). Lodos procedente de depuración de efluentes (con hierro provenientes de enjuagues y baño de decapado agotado del decapado, con presencia de metales pesados provenientes del niquelado y cromado, fangos anódicos y de limpieza procedentes de los procesos electrolíticos) Fangos de tratamiento de efluentes (generados en la depuración de las aguas residuales producidas antes de cualquier tratamiento químico posterior y convenientemente separadas y tratadas), como fangos con cromo (III) y restos de cromo (VI), fangos proveniente de la precipitación metales como hidróxidos o sulfuros de níquel, etc.	Los compuestos orgánicos semi volátiles liposolubles
	Niquelado	iones de níquel, sodio, amonio, fosfatos, ortofosfatos, sulfitos, boratos			El cianuro forma uniones metálicas con la materia viva
	Procesos en general	Acidez, Alcalinidad, sustancias solubles en éter, disolventes orgánicos, aguas cianuradas. Aceites y grasas que aumentan el contenido de materia orgánica, y por ende los parámetros DBO, DQO y COT, con la consiguiente disminución de oxígeno. La hidrólisis de las sales ferrosas a hidróxidos ferroso-férricos, insolubles en el agua, da lugar a un sedimento de color ocre, generando un reducción del oxígeno disuelto en el agua al degradarse. Los vertidos que contengas sales disueltas, cianuro de sodio, carbonato de sodio o fosfato de sodio y una base fuerte (hidróxido de sodio), las especies se encontrarán disociadas completamente en sus iones, aumentando la salinidad, conductividad del medio, al igual que los sólidos totales			El cromo (VI) y el níquel son absorbido por la biota. La proliferación de bacterias ferruginosas que afectan, junto a los depósitos ferríticos, a la flora y a la fauna provenientes del proceso de decapado

Tabla 3. Distribución de los contaminantes provenientes de las emanaciones gaseosas en los diferentes compartimentos

VECTOR: EMISIONES ATMOSFÉRICAS					
Corriente residual	Origen	Líquido	Gas	Sólido	Biota
Vapores de agua de proceso. Vapores de cubas que trabajan a cierta temperatura (>45-50 °C)	Vapores con ácido crómico. Vapores que contienen gotas de ácido crómico procedente del cromato. Aguas cianuradas	El tiempo de permanencia de cromo en el aire es más corto, por lo cual terminan depositados en el agua. Neblinas o aerosoles formados por material particulado (cromo, níquel, HCl(p), NOx(p) SOx(p) HCN (p))	Vapores altamente corrosivos provenientes del proceso limpieza del decapado. En el aire se encuentra en forma de gas (HCl _(g) , NO _{x(g)} , SO _{x(g)} , HCN _(g))	El tiempo de permanencia de cromo en el aire es más corto, por lo cual terminan depositándose en el agua. Emisión de polvo y partículas procedentes de las operaciones de pretratamiento mecánico. (granallado, pulido, etc.). Neblinas o aerosoles formados por material particulado (cromo, níquel, HCl(p), NOx(p) SOx(p) HCN (p))	La absorción de los compuestos se produce por la inhalación, absorción por biota
Gases contaminantes de fuentes de combustión	Gases que provienen de la combustión en el calentamiento de los baños o secado de las piezas				

Tabla 4. Caracterización de residuos sólidos (decreto N°831/93)

Residuo	Toxico	Corrosivo	Lixiviación	Carcinogénico
Cianuro	X	X	X	X
Cromo	X		X	X
Níquel	X		X	X

Tabla 5. Categorías de residuos peligrosos sometidos a control (decreto N°831/93)

Y7	Desechos que contengan cianuros, resultantes del tratamiento térmico y las operaciones de temple.
Y17	Desechos resultantes del tratamiento de superficies de metales y plásticos.
Y21	Compuestos de cromo (VI).
Y33	Cianuros inorgánicos.
Y38	Cianuros orgánicos.

Tabla 6. Niveles guía de calidad de agua para fuentes de agua de bebida humana con tratamiento convencional (decreto 831/3)

Constituyente Peligroso	C A S	Nivel Guía (ug/)
Cianuro total	57-12-5	100
Cromo total	7440-47-3	50
Cromo (VI)	18540-29-9	50
Níquel total	7440-02-0	25

Tabla 7. Niveles guía de calidad de agua para protección de vida acuática. Agua dulce superficial (decreto 831/3)

Constituyente Peligroso	C A S	Nivel guía (ug/ l)	Referencias	Obsecraciones
Cianuro total	57-12-5	5	B	5
Níquel total	7440-02-0	25	B	8
Cromo total	7440-47-3	2	B	7

Tabla 8 Niveles guía de calidad de agua para protección de vida acuática. Aguas saladas superficiales (decreto 831/3)

Constituyente Peligroso	C A S	Nivel guía (ug/ l)	Referencias
Cianuro	57-12-5	5	E
Cromo (VI)	18540-29-9	18	D 2
Níquel total	7440-02-0	7.1	D 2

Tabla 9 Niveles guía de calidad de agua para protección de vida acuática (decreto N°831/93)

Constituyente Peligroso	C A S	Nivel guía (ug/ l)	Referencias
Cianuro total	57-12-5	5	E
Cromo (VI)	18540-29-9	50	E
Níquel total	7440-02-0	100	E

Tabla 10. Niveles guía de calidad de agua para irrigación (decreto N°831/93)

Constituyente Peligroso	C A S	Nivel guía (ug/ l)	Referencias
Cromo total	7440-47-3	100	I
Níquel total	7440-02-0	200	I

Tabla 11. Niveles guía de calidad de agua para bebida de ganado (decreto N°831/93)

Constituyente Peligroso	C A S	Nivel guía (ug/ l)	Referencias
Cromo total	7440-47-3	1000	B
Níquel	7440-02-0	1000	B

Tabla 12. Límites permisibles en efluente descargado a cuerpo receptor hídrico. Decreto 1540/16.

Parámetros	Unidades	Limite permisible para descargar a:		
		Cuerpo de agua superficiales	Costas marítimas	Mar abierto mediante emisario
Cianuro total*	mg/l	≤0,1	≤0,1	≤0,1
Cianuro libre	mg/l	≤0,5	≤0,5	-
Cromo (VI)	mg/l	≤0,2	≤0,2	≤0,2
Cromo total	mg/l	≤0,5	≤0,5	≤0,5

*Cianuro total. Constituido por los 5 grupos de CN⁻: cianuro libre, compuestos simples de NaCN(s), KCN(s), Ca(CN)₂(s), Hg(CN)₂(s), Zn(CN)₂(s), Cd(CN)₂(s), CuCN(s), Ni(CN)₂, AgCN(s), cianuro complejado débilmente, cianuro complejado moderadamente fuerte, y cianuro complejado fuertemente o la suma de las diferentes formas de cianuro presente.

Tabla 13. Máximos admisibles de sustancias tóxicas en el agua de cuerpos receptores, cuyos usos principales son: abastecimiento de agua potable, pesca, baño y elaboración de productos alimenticios (Ley provincial N°2099)

Sustancia	P.P.M.
Cianuros	0,01
Cromo (VI)	0,05
Cromo (III)	0,5
Níquel	0,1

Tabla 14. Límites de emisión de contaminantes (Ordenanza municipal N°3779/02)

Parámetros	Unidad	Receptores		
		Colector cloacal	Cond. pluvial o cuerpo de agua superficial	Mar abierto
pH		5,5-9	5,5-9	5,5-9
Temperatura	°C	≤ 35	≤ 35	≤ 35
Cianuro	mg/l	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1
Cromo (VI)	mg/l	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2
Cromo total	mg/l	≤ 1,0	≤ 0,5	≤ 0,5

Tabla 15. Niveles guía de calidad del aire ambiental. Orden Nacional (decreto N°831/93)

Constituyente	C A S	Concentración	Periodo de promedio minutos
Cianuro de hidrógeno	74-90-8	0.015	30
Cromo	..7440-47-3	0.0015	3

Tabla 16. Estándares de emisiones gaseosas (decreto N°831/93)

Constituyente Peligroso	CAS	Desde Superficie (mg/s)	Altura Chimenea: 30 m (mg/s)
Cianuro de hidrogeno	74-90-8	5.20 E00	1.85 E03
Cromo	7440-47-3	0.50 E00	1.80 E02

Tabla 17. Valores límites umbral para gases y vapores se dan generalmente en partes por millón de sustancia por volumen de aire (ppm) (ley nacional 351/79)

SUSTANCIA	CAS	CMP		CMP-CPT CMP-C		NOTACIONES	PM	EFECTOS
		VALOR	UNIDAD	VALOR	UNIDAD			
Cianuro de hidrógeno y sales de cianhidrico como CN								SNC, irritacion, anoxia, pulmón, tiroides
Cianuro de hidrogeno	74-90-8	_	_	C4,7	ppm	Vd	27,03	
Sales de cianuro	692-01-8			c5	mg/m3	vd	variable	
Cromo y compuestos inorganicos, como Cr								
Metal y compuestos de Cr (III)	744047-3	0,5	mg/m ³	_	_	A4	variable	Irritacion, dermatitis
Compuestos de Cr (VI) solubles en agua		0,05	mg/m ³	_	_	A1, BEI	variable	Higado, riñon, sistema respiratorio
Compuestos de Cr (VI) insolubles en agua		0,01	mg/m ³	_	_	A1	variable	Cancer, Irritacio
Niquel, como Ni								
Elemental		1,5	mg/m ³	_	_	A5	58,71	Dermatitis, neumocoriosis
Compuestos insolubles	7440-02-0	0,2	mg/m ³	_	_	A1	variable	Cancer, pulmon, irritación, dermatitis
Compuestos solubles		0,1	mg/m ³	_	_	A4	variable	SNC, irritación, dermatitis
Sulfuro de niquel	12035-72-2	0,1	mg/m ³	_	_	A1	240,19	Cancer, pulmón, irritación, dermatitis

Los valores CMP (Concentración máxima permisible ponderada en el tiempo)

CMP (Concentración máxima permisible ponderada en el tiempo)

CMP - CPT (Concentración máxima permisible para cortos periodos de tiempo)

CMP-C (Concentración Máxima Permisible - Valor Techo (c))

v.d. = Vía dérmica. Riesgo de absorción cutánea.

A1 - Carcinógenos confirmados en el humano

A4. No clasificables como carcinógenos en humanos:

A5 No sospechoso como carcinógeno en humanos

Tabla 18. Niveles guía de calidad suelos (ug/g peso seco) (decreto N°831/93)

Constituyente Peligroso	CAS	Uso Agrícola	Uso Residencial	Uso industrial	Referencias
Cianuro libre		0,5	10	100	J
Cianuro total	57-12-5	5	50	500	J
Cromo total	7440-47-3	750	250	800	J
Cromo (VI)	18540-29-9	8	8		J
Níquel total	7440-02-0	150	100	500	J

Tabla 19. Límites establecidos para los parámetros físicos y químicos de los barros (decreto N°831/93)

Líquidos libres	Reducirlos a un 80 % con el propósito de disminuir la generación de lixiviados
pH	6 -8
Cianuros	Límite máximo un valor de 250 mg HCN/Kg de residuo como total de cianuro liberado

Tabla 20. Valores umbral para la remediación de suelos o sedimento contaminados, definidos como residuos petroleros (ley N°1005)

Analito parámetro	Límite de cuantificación	Valor umbral para remediación	Unidades
Cromo total	0,005	5	mg/l
Níquel	0,001	1,34	mg/l

Tabla de referencias

A	Guías para la Calidad del Agua Potable. Organización Mundial de la Salud - 1985 - (Valor Guía).	
B	Canadian Water Quality Guidelines. Canadian Council of Resource and Environmental Ministers 1987. (Concentración máxima aceptable)	1 Los datos fueron insuficientes para establecer una concentración máxima aceptable. Estos valores fueron obtenidos de datos disponibles relacionados con la salud, pero empleando factores de seguridad adicionales para compensar la incertidumbre involucrada
D	U.S.E.P.A.	2 Environmental Protection Agency. Part V. Water Quality Criteria Documents. Availability. Federal Register 45 (231), 79318 - 79379, noviembre, 1980. Agua Potable: Los valores fueron calculados teniendo en cuenta la máxima protección para la salud humana a partir del riesgo de incremento de cáncer sobre un período de vida estimado en 10 ⁻⁵ . Agua Dulce (Protección de vida acuática): Idem agua dulce. Los Niveles Guía fueron seleccionados a partir de datos de toxicidad aguda y crónica y aplicando factores de seguridad adicionales para compensar la incertidumbre involucrada. Agua Salada (Protección de vida acuática): Idem agua dulce.
E	Legislación Federal de Brasil. Res. CONAMA (Consejo Nacional de Medio Ambiente). Junio, 1986. Tomado de Coletânea de Legislação Ambiental Fe Classe 1 Gobierno do Estado Paraná. Secretaría de Estado de Desenvolvimento Urbano e do Medio Ambiente, 1991.	Aguas destinadas a: * abastecimiento doméstico luego de tratamiento simplificado. * protección de comunidades acuáticas. * recreación con contacto directo. * irrigación de hortalizas y frutas que son consumidas crudas. * críaz a natural y / o intensiva (acuicultura) de especies comestibles.
I	FAO, 1985 - Máximas concentraciones de elementos trazas en agua de irrigación. Tomado de: Kandiah, A. 1987. - Water Quality in Food Production - Water Quality Bulletin. - Water for Agriculture - Part. 1, Vol. 12, pp 3 - 8	

Tabla 21 Métodos para la toma y preservación de las muestras (página web de EPA y APHA)

Analito	Matriz	Fracción	Mínimo volumen/masa de recolección	Preservación ¹	Volumen digerido	Envase	Holding Time ²
Metales en general (excepto el cromo (VI))	Acuoso	Total/total recuperable	600 ml	HNO ₃ para un pH<2	100 ml	PPTE, plástico o de vidrio que haya sido enjuagado con 1 + 1 HNO ₃	6 meses
		Disuelto	600ml	Filtrar en sitio, HNO ₃ para un pH<2	100 ml		6 meses
		Suspendido	600 ml	Filtrar en el sitio	100 ml		6 meses
	Sólido	Total	200 g	Ninguna	2 g	6 meses	
Cromo VI	Acuoso		400 ml	<6° C	100 ml	PTFE, plástico	24 hs
	Sólido		100g	<6° C	2,5 g		30 días a extracción, 7 días a partir de extracción de análisis
Cianuro	Acuoso		500 ml	≤6 °C; NaOH para un pH>12, oscuro	---	PTFE, plástico	14 días
	Sólido		100 g	≤6 °C	---		14 días

Tabla 22. Métodos Analíticos (APHA y EPA)

Método	Técnica de Análisis	Tipo	Análito	Información general	Medios / Matrix	Fecha
Método 8.54 Método (EPA SW 846)	Espectrometría de absorción atómica de llama (FLAA)	Determinativo. Limite de cuantificación: 0,05 mg/L	Cromo total	Se puede producir una interferencia de ionización si las muestras contienen un contenido de metal alcalino significativamente más alto que los estándares. Si las muestras no se digieren es posible que no se detecten las especies organometálicas.	Muestras solidas: lodos. Método simple y rápido, incluye muestras acuosas, extractos, desechos industriales, desechos lodos y desechos similares.	1980: Método 8.54, 2007: método 7000 B
Método 8.58 Método (EPA SW 846)	Espectrometría de absorción atómica de llama (FLAA)	Determinativo. Limite de cuantificación: 0,04 mg/L	Níquel total	Las altas concentraciones de cobalto, cromo pueden interferir, lo que requiere e una combinación de matrices o el uso de una llama de óxido nítrico. las muestras no se digieren es posible que no se detecten las especies organometálicas.	Muestras solidas: Lodos. Método simple y rápido, incluye muestras acuosas, extractos, desechos industriales, desechos lodos y desechos similares	1980: Método 8.58, 2007: método 7000 B
Método (EPA SW 846) 6010D Método	Espectrómetro de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)	Determinativo. Limite de detección: µg/L. Limite de cuantificación: 0,10 mg/L.	Metales pesados: acromo cromo y níquel	Plasma de acoplamiento inductivo Atómica (u óptica) espectrometría de emisión (ICP-AES o ICP-OES)	Matrices acuosas relativamente limpias. Agua subterránea prefiltrada, otras muestras más complejas, acuosas o sólidas, necesita digestión ácida antes del análisis (3005,3010,3031,3050,3051, 3052)	Julio de 2014
Método (EPA SW 846) 6020D/6020B	Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP- MS)	Determinativo, En matrices relativamente simples, el límite de detección instrumental es ≤0,1µ µg/L. Limite de cuantificación: 0,10 mg/L	Metales pesados: cromo y níquel	espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP- MS)	Muestras acuosas, aguas subterráneas, desechos industriales, suelos , lodos, sedimentos y otros desechos sólidos. Cuando se requerían componentes disueltos, solo se filtran y se conservan con ácido. Si se requieren los elementos totales (lixiviables con ácido) se debe hacer una digestión acida (3010 A /3050 para suelos y 3015 para agua superficiales) antes de la filtración	
Método (EPA SW 846) 7196A	Método Colorimétrico. Determinación de cromo (VI) (quelación / extracción)	Determinativo. Se puede usar para analizar muestras que contengan 0,5 a 50 mg de cromo (VI) por litro	Cromo (VI)	Colorimetría. El Cromo (VI) disuelto reacciona con difenil carbazida en solución ácida, se mide fotométricamente a 500 nm. Interferencias: Mercurio, Vanadio y molibdeno.	Metales pesados lixiviados de desechos sólidos es la prueba de toxicidad del procedimiento de extracción (EP). Debido a varios problemas operacionales y limitaciones del EP, la EPA ha desarrollado y planea implementar el Procedimiento de Lixiviación con Características de Toxicidad (TCLP).	July_1992

Método	Técnica de Análisis	Tipo	Analito	Información general	Medios / Matrix	Fecha
4500-CN CIANURO Standard Métodos for the examination of water and wastewater	Espectroscopía (colorimetría, fotometría)	Rango de aplicación: 0.02 - 0.2 mg-CN / L	Este método permite la determinación de cianuros libres en un destilado alcalino. El tratamiento y la destilación anterior a la medición determinan qué complejos de cianuro se incluyen en la medición (los cianuros complejos liberan cianuros libres que se miden con este método)	El cianuro en el destilado alcalino del tratamiento preliminar se convierte en CNCl por reacción con cloramina T a pH <8 sin hidrolizar a CNO-. Después de la reacción, el CNCl forma un color rojo-azul al agregar un reactivo de ácido piridina- barbitúrico. La absorbancia máxima de color en solución acuosa está entre 575 y 582 nm.	Agua superficiales, agua subterráneas, agua residuales y extractos de suelo.	
Método (EPA SW 846) 9010C	Total y cianuro: Destilación	Determinativo	Cianuro	Destilación de reflujo	Desechos, los lixiviados	SW-846, 3rd edition
Método (EPA SW 846) 3010A	La digestión del ácido muestras acuosas y extractos para metales totales para el análisis por espectroscopía ICP o FLAA	Preparación de la muestra	Metales pesados: cromo y níquel	Digestión ácida	Muestras acuosas, los extractos, los residuos con sólidos en suspensión	Julio de 1992
Método (EPA SW 846) 3015A	Asistida por microondas Digestión ácida de muestras acuosas y extractos	Preparación de la muestra	Metales pesados: cromo y níquel	La digestión asistida por microondas Ácido	Muestras acuosas, el agua potable, los extractos, los residuos con sólidos en suspensión	Febrero de 2007
Método (EPA SW 846) 3020A	La digestión ácida de muestras acuosas y extractos para metales totales para el análisis por espectroscopía GFAA	Preparación de la muestra	Metales pesados: cromo	Digestión ácida	Muestras acuosas, los extractos, los residuos con sólidos en suspensión	Julio de 1992
Método (EPA SW 846) 3050B	La digestión ácida de los sedimentos, lodos y Suelos	Preparación de la muestra	Metales pesados: cromo y níquel	Digestión ácida	Sedimentos, lodos y suelos	Diciembre de 1996
Método (EPA SW 846) 3060A	La digestión alcalina de cromo hexavalente	Preparación de la muestra	Cromo (VI)	Digestión alcalina	Residuos sólidos, suelos, lodos, sedimentos	Diciembre de 1996
Método (EPA SW 846) 3051 A	La digestión asistida por microondas ácido de los sedimentos, lodos, suelos y Aceites	preparación de la muestra	Metales pesados: cromo (VI)	La digestión asistida por microondas Ácido	Sedimentos, lodos, suelos y aceites	Febrero de 2007
Método (EPA SW 846) 3052	Asistida por microondas Digestión de ácido silíceas y orgánicamente matrices basadas	Preparación de la muestra	Metales pesados: cromo y níquel	La digestión asistida por microondas ácido	matrices silíceas, matrices orgánicas, y otras matrices complejas	Diciembre de 1996

Tabla 24. Características de las técnicas de tratamientos de metales. (Kurniawan et al., 2006).

Técnica	Cambio de pH	Selectividad	Influencia de sólidos suspendidos	Tolerancia a moléculas orgánicas	Concentración de metal de trabajo, mgdm ⁻³
Precipitación química como hidróxido	Tolerante	No selectiva	Escasa	Moderada	>10
Oxidación-reducción	Tolerancia limitada	Moderada	Escasa	Moderada	-
Intercambio iónico	Tolerancia limitada	Selectiva	Importante	Moderada	<100
Tratamientos electroquímicos	Tolerante	Moderada	Según el diseño	Puede adaptarse	>10
Procesos de membrana	Tolerancia limitada	Moderada	Importante	Escasa	>10
Extracción con disolventes	Algunos sistemas son tolerante	Selectiva	Importante	Escasa	>100
Adsorción con carbón activado	Tolerancia limitada	Moderada	Importante	Moderada	<10
Bioadsorción	Tolerancia limitada	Moderada	Importante	Moderada	-

Tabla 25. Descripción de las alternativas de tratamiento (Ministerio de Desarrollo Social y Medio Ambiente, 1995)

DESCRIPCIÓN DE LA CORRIENTE RESIDUAL	ORIGEN	DESCRIPCIÓN	PRINCIPALES CONTAMINANTES	ALTERNATIVAS DE TRATAMIENTO
Fangos procedentes del tratamiento de efluentes	Fangos procedentes del tratamiento fisicoquímico de las aguas residuales	Fangos de tratamiento de efluentes (pretratamientos y depuradoras).	Cromo hexavalente, Niquel, Zinc, cobre, complejos cianurados	Tratamiento químico. Solidificación química Encapsulamiento Disposición final en relleno industrial
Fangos de tratamiento de efluente	Procedentes de la sedimentación, decantación, filtración, prensado	Fangos de tratamiento de efluentes (generados en la depuración de las aguas residuales producidas antes de cualquier tratamiento químico posterior y convenientemente separadas y tratadas).		
Material filtrante usado en tratamiento de agua	Carbón activo y resinas de intercambio iónico agotados	Resinas de intercambio iónico. Carbón activo.		

Tabla 26. Vías de manejo recomendadas (Comisión Ambiental Metropolitana, 1998)

Tipo de residuo	Vía de manejo sugerida	Vía de manejo según "TA Abfall"	Manejo actual
Residuos del área de pulido			
Pelusa de discos de pulido	g / e	X	Disposición final en relleno sanitario
Polvo de pulido	A / e/1	1/ e	Se envía al basurero municipal
			Transporte al sitio de disposición final, por la compañía Química Omega, S.A.
			Se envían al relleno sanitario
Residuos de aceites y materiales impregnados de aceite			
Aceite lubricante gastado	A / g	TFQ / ÷	No tiene manejo externo
Aceites gastados de corte y enfriamiento en las operaciones de talleres de maquinado	A / g	÷/ TFQ	Confinamiento
Guantes de trapo impregnados con aceites	g	÷/ POT	Se envían al relleno sanitario
Efluentes de enjuagues			
Efluente de los enjuagues ácidos-alcalinos	TFQ	X	Se descargan al drenaje municipal
Efluente de los enjuagues del cromatizado	TFQ	X	Se descargan al drenaje municipal
Efluente de los enjuagues del galvanizado.	TFQ	X	Se descargan al drenaje municipal
Efluente de los enjuagues del niquelado, cadmizado y estañado	TFQ	X	Se descargan al drenaje municipal
Efluentes del enjuague del proceso de anodizado	TFQ	X	Se descargan al drenaje municipal
Lodos			
Lodos de cianuro de sodio y cianuro de cobre	TFQ / 1	TFQ / 1	Se envían a estabilización, los transporta y trata una compañía autorizada *
Lodos del baño de cromo	TFQ / 1	TFQ / 1	Se envían al relleno sanitario junto con la basura municipal
			Se envían a confinamiento controlado
Lodos de galvanizado	TFQ / 1	TFQ / 1	No hay manejo externo, almacenamiento interno

Tipo de residuo	Vía de manejo sugerida	Vía de manejo según "TA Abfall"	Manejo actual
			Disposición final en confinamiento controlado
			Disposición final en confinamiento controlado
Lodos de hidróxido de metales pesados	TfQ / 1	TfQ / 1	Disposición final en confinamiento controlado
Lodos de tratamiento de las aguas residuales provenientes del lavado de metales para remover soluciones concentradas	A / 1 TfQ/1	1/5 TfQ/1	Disposición final en confinamiento controlado
Lodos de metales pesados de la planta de tratamiento	A / 1	1/5	Disposición final en confinamiento controlado
Lodos de niquelado	A / TfQ / 1	TfQ / 1	Disposición final en confinamiento controlado
Lodos del lavador de gases	TfQ / 1	TfQ / 1	Disposición final en confinamiento controlado
Lodos del proceso de limpieza de vibrado y barrilado	A / 1	1/ TfQ	Disposición final en confinamiento controlado
Lodos del proceso de tropicalizado	TfQ / 1	1/ TfQ	No son sometidos a tratamiento
			Disposición final en confinamiento controlado
Lodos del proceso de zincado	TfQ/1	TfQ/1	Disposición final en confinamiento controlado, cuando completen un tambo de 200 l
Lodos secos de los enjuagues ácidos y alcalinos	A / 1	5/ 1	Disposición final en confinamiento controlado
Lodos secos de los enjuagues del niquelado, cadmiado y estañado	TfQ/1 TfQ/1	TfQ/1 TfQ/1	Disposición final en confinamiento controlado
Soluciones gastadas y sedimentos de baños			
Soluciones gastadas provenientes del cromado	A / TfQ/1	TfQ / 1	No existe manejo externo, ya que se les almacena en la planta
Soluciones gastadas y residuos provenientes del niquelado	TfQ/1	TfQ / 1	No existe manejo externo, ya que se les almacena en la planta
Soluciones gastadas y residuos provenientes del tropicalizado	1	TfQ/1	Disposición final en confinamiento controlado

Tipo de residuo	Vía de manejo sugerida	Vía de manejo según "TA Abfall"	Manejo actual
Soluciones gastadas y residuos de baños cianurados de operaciones de galvanoplastia	TFQ/ 1	TFQ/ 1	No existe manejo externo, ya que son almacenados en la planta
Soluciones gastadas y sedimentos del cobrizado	TFQ/ 1	TFQ/ 1	-
Soluciones gastadas y sedimentos del zincado	TFQ/ 1	TFQ/ 1	-
Soluciones residuales de las determinaciones analíticas del laboratorio de control de calidad	TFQ/ 1	TFQ/ Cs / 1	Se descargan a la red de alcantarillado
Residuos y soluciones gastadas de procesos de desengrase			
Aserrín impregnado con gasolina blanca	G	1/ POT	Se envía al relleno sanitario
Lodos de desengrase y decapado	TFQ/ 1	TFQ/ 1	Disposición final en confinamiento controlado
Lodos de limpieza con percloroetileno	1/ 1	1	Próximamente contratarán servicios de una empresa autorizada para su manejo *
Lodos provenientes de las operaciones de desengrasado	1 / 1	1/ 1	Disposición final en confinamiento controlado
Residuos de Percloroetileno	A / 1	1	Se envían a reciclaje mediante destilación
Solventes halogenados gastados, en operaciones de desengrasado	A / 1	1	N.I.
Residuos del área de pulido			
Pelusa de discos de pulido	g / e	X	Disposición final en relleno sanitario
Polvo de pulido	A / e/ 1	1/ e	Se envía al basurero municipal
			Transporte al sitio de disposición final, por la compañía Química Omega, S.A.
			Se envían al relleno sanitario

Tipo de residuo	Vía de manejo sugerida	Vía de manejo según "TA Abfall"	Manejo actual
Soluciones gastadas y residuos de baños cianurados de operaciones de galvanoplastia	TFQ/1	TFQ/1	No existe manejo externo, ya que son almacenados en la planta
Soluciones gastadas y sedimentos del cobrizado	TFQ/1	TFQ/1	-
Soluciones gastadas y sedimentos del zincado	TFQ/1	TFQ/1	-
Soluciones residuales de las determinaciones analíticas del laboratorio de control de calidad	♻️ TFQ/♻️/1	♻️/Cs TFQ/ Cs /♻️/1	Se descargan a la red de alcantarillado
Residuos y soluciones gastadas de procesos de desengrase			
Aserrín impregnado con gasolina blanca	G	♻️/ POT	Se envía al relleno sanitario
Lodos de desengrase y decapado	TFQ/1	TFQ/1	Disposición final en confinamiento controlado
Lodos de limpieza con percloroetileno	♻️/1	♻️	Próximamente contratarán servicios de una empresa autorizada para su manejo *
Lodos provenientes de las operaciones de desengrasado	♻️ /1	♻️/1	Disposición final en confinamiento controlado
Residuos de Percloroetileno	A /♻️	♻️	Se envían a reciclaje mediante destilación
Solventes halogenados gastados, en operaciones de desengrasado	A /♻️	♻️	N.I.

Claves de manejo

♻️	Reuso interno directo (sin tratamiento)
♻️	Aprovechamiento material interno, reuso interno con tratamiento previo
A	Reciclaje
g	Aprovechamiento térmico en hornos rotatorios de la industria cementera (combustible alterno)
TFQ	Planta de tratamiento físico-químico
♻️	Planta de oxidación térmica de residuos peligrosos
POT	Planta de oxidación térmica de residuos municipales
e	Relleno sanitario de residuos sólidos municipales
1	Confinamiento controlado de residuos peligrosos
Cs	Confinamiento subterráneo (minas de sal clausuradas)
X	No se indica ningún método de manejo.

BIBLIOGRAFÍA

- ✓ American Public Health Association, Water pollution Control Federation 1992- Metodos Normalizados Para el Análisis de Aguas Potables y Residuales. 17th Edicion. W - Diaz de Santos.
- ✓ Agencia para sustancias tóxicas y el registro de Enfermedades (ATSDR, Cromo CAS # 7440-47-3, 2008.
- ✓ Agencia de Medio Ambiente, Metodología para la Evaluación aproximada de la Carga Contaminante. GIGEA, La Habana, Cuba.,1998.
- ✓ Al-Fartusie ,Falah S. *, Mohssan Saja N., Essential Trace Elements and Their Vital Roles in Human Body, Indian Journal of Advances in Chemical Science 5(3) 127-136, 2017.
- ✓ Abarrenetxea Carmen Orozco, Serrano, Antonio P, .Delgado, Maria N., Vidal, R y. Blanco, Jose M , “Contaminación Ambiental, Una visión desde la química”, Thomsons Editores, Spain, 2003.
- ✓ Azario Ricardo R., Salvarezza Susana A., Ibarra Alexis y García María del C., Efecto del Cromo(VI) y (III) sobre el Crecimiento de Escherichia coli ATCC 35218, Información Tecnológica-Vol. 21 N°1, pág.: 51-56, -2010.
- ✓ Batista López Ferreira, , Evaluación Geoquímica de las propiedades del material particulado (Polvo, suelo y sedimentos) de la ciudad Luanda (Angola) y su entorno. Implicación en el, Tesis doctoral, Universidad politécnica de Madrid. Escuela técnica superior de minas, Madrid, 2005.
- ✓ Bonan, A.; Teixeira, L. A. C.; Kohler, H. M. “Kinetics of the Oxidation of Free and Copper Cyanides in Aqueous Solutions with Hydrogen Peroxide”. In: J. P. Hager. (Org.). Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes. 1 ed. Warrendale, Pennsylvania, USA: The Minerals, Metals and Materials Society, v. 1, p. 357-368, 1994.
- ✓ Botz, M.M. and Mudder, T.I., “Modeling of Natural Cyanide Attenuation in Tailings Impoundments”, Minerals and Metallurgical Processing, Vol. 17, No. 4, pp. 228-233, November 2000.
- ✓ Botz, M.M., “Overview of Cyanide Treatment Methods”. Mining. Environmental Management, Mining Journal Ltd., London, UK, p. 28-30, 2001
- ✓ Botz, Michael, Other Perspectives IV, Overview of cyanide treatment methods, originally published as a booklet by The Gold Institute in August 1999, Reprinted with permission of The Gold Institute, 1112 16th Street N.W., Suite 240, Washington, D.C. (USA) 2003.

- ✓ Calvo, Mariano Seoáñez, "Ecología Industrial: Ingeniería Medioambiental aplicada a la industria y a la empresa", Editorial Mundi-Press, España, 1998.
- ✓ Centro de Actividad Regional para la Producción Limpia (CA/PL) del plan de acción para el mediterráneo, Manual de Alternativas de Prevención de la Contaminación en el Sector de Tratamientos de superficies, Barcelona, España, 2010.
- ✓ Cisneros-Sánchez Deisy, Leyva-Navarro Elvira, Capote-Flores Neicis, Obtaining of hydroxide of nickel to scale of laboratory. Centro de Investigaciones del Níquel (CEDINIQ), vol.35 n°3, *versión On-line* ISSN 2224-6185, Tecnología Química Santiago de Cuba set.-dic. 2015.
- ✓ Comisión ambiental metropolitana, GTZ -Sociedad Alemana de Cooperación Técnica TÜV ARGE – MEX GTZ, Manual de minimización, tratamiento y disposición. Concepto de manejo de residuos peligrosos e industriales para el giro de la galvanoplastia, Mexico D.F., Mexico, 1998.
- ✓ Dash R.R, Gaur A., Balomajumder C., Cyanide in industrial wastewaters and its removal: A review on biotreatment, Journal of Hazardous Materials 163 1–11, Elsevier, 2009.
- ✓ Degremont, Manual técnico del agua, 4ta Edición, 1979.
- ✓ Dominguez J. C. P., Higuera Cobos, Thermodynamic analysis of cyanide species of gold, silver and copper subjected to cementation with zinc and aluminum, Scientia et Technica Año XIV, No 38, Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 0122-1701, junio de 2008
- ✓ Eccles, H., Removal of heavy metals from effluent streams: why select a biological process, Biodeter. Biodegr. 1–3, 5–16. 1995.
- ✓ Elias Xavier, "Reciclaje de Residuos Industriales. Residuos sólidos urbanos, fangos de depuración. Generación de barros, 2da edición.2009.
- ✓ Ellis, A.S., Chromium Isotopes and the Fate of Hexavalent Chromium in the Environment Science, v. 295, p. 2060-2062, 2002.
- ✓ Fernández Pérez, Begoña, Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina, Tesis doctoral, Departamento de Ciencias de Los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, 2007
- ✓ Franco Ramón M. y Villagómez, Georgina F., Minimización de la peligrosidad de plantas y talleres de cromado, Coordinación de Investigación Área de Riesgos Químicos, 2011.
- ✓ Groover, Mikell P. Fundamentals of modern manufacturing: materials, processes and systems, 4th ed.,2010.

- ✓ Gutiérrez Linares Natalien M; Manejo Ambiental de Residuos de Cianuración de Oro en el Laboratorio metalúrgico de la Facultad de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Nacional Jorge Basadre Grohman, Maestría en Ciencias con Mención en Gestión Ambiental y Desarrollo Sostenible, TECNA, Perú, 2008.
- ✓ Hernández-Domínguez Carmen, Álvarez-Muñoz Patricio, Zapa-Cedeño, Juliana, Técnicas analíticas para el control de la contaminación ambiental, Revista Ciencia UNEMI Vol. 9, N° 20, pp. 118 – 13, 2016.
- ✓ Jian Ma, Purnendu K. Dasgupta, Recent developments in cyanide detection: A review, Analytica Chemical Acta 673 p117–125, 2010.
- ✓ Kan Hye-In, Shin San-Ho, Determinación ultra sensible de cianuro en agua de superficie mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas en tándem después de la derivación con 2- (dimetilamino) etanotiol, Analytica Chimica Acta, Volumen 852, páginas 168-173, 2014.
- ✓ Klaassen, Curtis D., Casarett and dopull's toxicologic the basic ecience of poisons, seventh edition, 2008.
- ✓ Kotas, J., Stasicka Z., "Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation," Environmental Pollution. Vol. 107, pp. 263-283. 2000.
- ✓ Kumar Satish, Trivedi A.V., A Review on Role of Nickel in the Biological System, International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences ISSN: 2319-7706 Volume 5 Number 3, pp. 719-727. 2016.
- ✓ Kumral Elif, Speciation of Chromium in Waters via sol-gel preconcentration prior to atomic spectrometric determination, Thesis Submitted to the Graduate School of Engineering and Sciences of İzmir Institute of Technology in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science in Chemistry by July 2007.
- ✓ Lausmann, Günther A., Chromium Plating, Cschriftenreihe Galvanotechnik und oberflächenbehandlung, 1st Edition with 152 Figures and 90 Tables, 2006.
- ✓ Logsdon, M.K, Hagelstein, k., Mudder T. I., The Management of Cyanide in Gold Extraction, 2001.
- ✓ Min Ma, Yifeng Lu, Rongzhi Chen, Lan Ma, Ying Wang. Hexavalent Chromium Removal from Water, Using Heat-Acid Activated Red Mud, Open Journal of Applied Sciences, 4, 275-284 , 2014.
- ✓ Ministerio de Ambiente, Estudios de pontenciales impactos ambientales y vulnerabilidad relacionada con las sustancias químicas y tratamientos de desechos peligrosos en el sector productivo de Ecuador, Gobierno Nacional del Ecuador, 2011.

- ✓ Mikell P. Groover, "Fundamentals of Modern Manufacturing (Materials, Processes and Systems)", 4th edition, 2010.
- ✓ Montalvo Andia J P., Yokoyama L Da Fonseca Araújo F. V, Teixeira L.A. C., Marquez Sarmiento C., "Oxidation of cyanide in effluents by Caro's Acid", Engineering, Volume, Pages 81–87. May 2013
- ✓ Nacheva P.M., Armenta S. L., Vigueros Lina Cardoso, Camperos Esperanza Ramírez, Tecnología para la remoción y recuperación del cromo (III) en efluentes de curtido de pieles, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, Ingeniería Hidráulica en México, XVIII, núm,1, pp.21-37, 2003.
- ✓ Pérez Altomare, V, Evaluación y Diseño de un proceso para la disminuir la cantidad de cromo (VI) contenido en el efluente proveniente del Proceso de pasivado de una empresa productora de acero Galvanizado, Universidad de Carabobo, XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Cancún, México, 27 al 31 de octubre, 2002
- ✓ Rajesh Roshan Dash, Abhinav Gaur, Chandrajit Balomajumder, Cyanide in industrial wastewaters and its removal: A review on biotreatment, Journal of Hazardous Materials Journal of Hazardous Materials 163 1–11. 2009.
- ✓ Rodríguez Jiménez J.J y Gulias Alrabien, "Los residuos peligros, caracterización tratamiento y gestión". Editorial Síntesis, S.A, 1999.
- ✓ Secretaría de Desarrollo Sustentable y Política Ambiental "La contaminación industrial, Programa de Desarrollo Institucional Ambiental (PRODIA)". Ministerio de Desarrollo Social y Medio Ambiente. Buenos Aires, 1995.
- ✓ Sud, D., Mahajan, G. & Kaur, M.P, Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions. A review. Bioresource Technology, 99, 6017-6027.
- ✓ Suker, J.K. Chromium. In Morrison, R.D. L Murph, B, Environmental Forencis: - Contaminant Specific Guide. Academic Press, Burlingston, pp. 81–95.
- ✓ Vladimir Arana Ysa, "GITAR (Guía para la toma de decisiones en la selección de sistemas de tratamientos de agua residuales no convencionales,) 1er Edición, Lima Perú, 2010.
- ✓ World Health Organization. Assessment of Sources of Air, Water and Land Pollution, Geneva ,1993.

Páginas Web:

- ✓ ASTM International (American Society for Testing and Materials): www.astm.org
- ✓ Agencia para sustancias tóxicas y el registro de Enfermedades.
<http://www.atsdr.cdc.gov/>
- ✓ Agencia protección ambiental de USA: <https://www.epa.gov/hw-sw846>
- ✓ Decreto 831, ley nacional N°24051:
http://www2.medioambiente.gov.ar/mlegal/residuos/dec831/dec831_93.htm
- ✓ Digesto municipal: http://www.comodoro.gov.ar/digesto/digesto_Menu/16-ordenamiento_urbano.htm
- ✓ EPA: <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-compendium>
- ✓ Legislación Ambiental de la Provincia de Chubut:
<http://www2.medioambiente.gov.ar/sian/chubut/normativa/normativa.htm>
- ✓ Marco legal Nacional de residuos:
http://www2.medioambiente.gov.ar/mlegal/residuos/menu_residuos.asp
- ✓ Normalización y certificación de productos, procesos y sistemas de gestión: www.iram.org.ar/
- ✓ Organización mundial de la salud: <http://www.who.int/about/es/>