

**INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS
SUPERIORES DE MONTERREY**

CAMPUS MONTERREY

**DIVISION DE INGENIERIA Y ARQUITECTURA
PROGRAMA DE GRADUADOS EN INGENIERIA**



**TECNOLÓGICO
DE MONTERREY®**

**DECAPADO ECOEFICIENTE DE PIEZAS METALICAS
PARA LA OBTENCION DE UN SISTEMA DE CERO
DESCARGA DE AGUA RESIDUAL**

T E S I S

**PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD EN INGENIERIA AMBIENTAL**

POR:

ANA HILDA SANTILLAN LOPEZ

MONTERREY, N. L.

DICIEMBRE DE 2003

AGRADECIMIENTOS

Señor, eres el primero al que agradezco porque eres tú quien sabe todo de mi y este trabajo. Te agradezco las dificultades que pusiste en mi camino, porque sin ellas no valoraría las grandes y hermosas personas que has puesto a mi lado, ni sabría reconocer las cosas importantes de la vida. Gracias por la lección.

Este trabajo no es sólo mío sino el trabajo conjunto de varias personas, desde los técnicos del laboratorio, hasta mis sinodales y asesor. Gracias a todos. A usted, Dr Treviño, le agradezco su asesoría y sobretodo la comprensión y afabilidad que siempre mostró hacia mi persona. Gracias por su confianza y paciencia.

Papitos les quiero agradecer todo su amor y comprensión, les agradezco la confianza que siempre me han tenido, el apoyo que me han brindado para seguir adelante y sobretodo, la libertad de albedrío que desde pequeña me ofrecieron. A ti papito te doy las gracias por tu ayuda incondicional; a ti mamita por ser mi confidente y cómplice. A ustedes les debo todo lo que soy y mis logros les pertenecen más que a mí. Los amo. A mis hermanos Juan Ángel, Alma, César y Donato les quiero agradecer todo lo que siempre me han otorgado, son los mejores hermanos que Dios pudo haberme dado. Gracias por los momentos a su lado y sobretodo por darme a mis 7 hermosos sobrinos y a nuevas amigas.

Christian, fue una época difícil en la que tú siempre estuviste a mi lado, quiero agradecerte por todo, por tu presencia en las largas noches de laboratorio que sin ti hubiera pasado sola, por el ánimo y palabras de aliento que me dabas cuando un nuevo obstáculo se presentaba en mi camino, pero sobretodo gracias por hacer grandiosos y trascendentes los momentos que paso a tu lado. Te amo.

A mis amigos les agradezco su compañía y palabras de aliento, que aun en la distancia me otorgaron, así como las lecciones de vida que de ustedes he aprendido.

RESUMEN

La galvanoplastia es el proceso de recubrir piezas metálicas con un baño de cinc, el cual impide la corrosión de la pieza. Los residuos generados por esta industria están considerados como peligrosos debido a que contienen ácidos y restos de metales en disolución o en forma de precipitado. En los baños de decapado se genera la mayor parte de residuos ácidos y metales en dilución. Este subproceso tiene una gran área de oportunidad, la recuperación y reciclamiento del ácido de lavado mediante el uso de difusión diálisis, que ya demostró ser eficiente para sistemas en continuo, mejorando la calidad del producto. A pesar de que el proceso ahora tiene una fuerte reducción de materia prima, es importante evitar el consumo excesivo de agua, la cual es utilizada como solvente de la difusión diálisis, de esta manera se abre otra área de oportunidad: *la recuperación y reciclamiento de agua al sistema de decapado en continuo.*

Con este trabajo ha quedado demostrado que es técnicamente factible hacer adecuaciones al sistema tradicional de decapado químico. De esta manera se convierte en un proceso ecoeficiente totalmente. En términos comerciales es

posible reducir 5.7 m³/día de ácido clorhídrico consumidos, respecto al proceso comercial, mediante el uso de difusión diálisis pero sin consumo adicional de agua, ya que la recuperación de ésta mediante la neutralización/precipitación de la solución metálica asciende al 90%, cantidad suficiente para cubrir los 1.48 m³/día necesarios para realizar la operación. Los costos por consumo de ácido fresco se reducen en un 15%, mientras que la reducción en materia económica más fuerte se lleva a cabo con la disminución de material a disponer, ya que de 49.21 m³ HCl gastado/día se reduce a 0.531 m³ lodos/día, que representa un 99% de reducción en costos. Sin embargo aunque el rubro económico es de suma importancia al momento de analizar la rentabilidad de un proceso, esta investigación se enfoca sobre todo en la reducción de desechos contaminantes, objetivo alcanzado ya que se logró generar sólo un 1% de residuos contaminantes respecto a los generados actualmente.

La eficiencia del decapado por lotes es de 3.49 g HCl/g Fe decapado, mientras que la presente investigación arrojó una eficiencia de 2.96 g HCl/g Fe decapado. Este sistema permite mantener sin variación el proceso de decapado, al tiempo que contribuye a la disminución de residuos contaminantes.

El proceso modificado de decapado con recuperación de ácido y agua ha demostrado de esta manera ser ecoeficiente, dado que tiene las características necesarias, se previenen y reducen desechos, al tiempo que se ahorra materia prima valiosa lo cual conlleva una reducción de costos de manejo de residuos peligrosos, disminuir el riesgo y finalmente mejorar la productividad de la empresa.

NOMENCLATURA

Q_{AG} : Flujo de ácido gastado (ml/min)

Q_{AD} : Flujo de agua desionizada (ml/min)

Q_{AR} : Flujo de ácido recuperado (ml/min)

Q_{SM} : Flujo de solución metálica (ml/min)

Q_{SS} : Flujo de solución saturada (ml/min)

Q_{SN} : Flujo de solución neutralizadora (ml/min)

Q_{RW} : Flujo de agua recuperada (ml/min)

N_{AG} : Concentración de ácido clorhídrico en el ácido gastado (g/ml)

N_{AD} : Concentración de ácido clorhídrico en el agua desionizada (g/ml)

N_{AR} : Concentración de ácido clorhídrico en el ácido recuperado (g/ml)

N_{SM} : Concentración de ácido clorhídrico en la solución metálica (g/ml)

N_{RW} : Concentración de ácido clorhídrico en el agua recuperada (g/ml)

N_{SS} : Concentración de ácido clorhídrico en la solución saturada (g/ml)

C_{AG}: Concentración de hierro en el ácido gastado (g/ml)

C_{AD}: Concentración de hierro en el agua desionizada (g/ml)

C_{AR}: Concentración de hierro en el ácido recuperado (g/ml)

C_{SM}: Concentración de hierro en la solución metálica (g/ml)

C_{RW}: Concentración de hierro en el agua recuperada (g/ml)

C_{SS}: Concentración de hierro en la solución saturada (g/ml)

Z_{SN}: Concentración de hidróxido en la solución neutralizadora (g/ml)

ÍNDICE

	<i>Pag.</i>
RESUMEN.....	i
NOMENCLATURA.....	iii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
ÍNDICE DE TABLAS.....	xi
CAPÍTULO 1.....	1
1.1 ANTECEDENTES.....	1
1.1.1 DESARROLLO SOSTENIBLE.....	1
1.1.1.1 Prevención de la contaminación en la práctica	2
1.1.2 ECOEFICIENCIA.....	4
1.1.2.1 Herramientas de gestión ambiental.....	5
1.1.3 LA INDUSTRIA DE LA GALVANOPLASTIA, UN ÁREA DE OPORTUNIDAD	7
1.2 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.....	9
1.3 OBJETIVO.....	10
1.4 JUSTIFICACIÓN	11
CAPÍTULO 2.....	12
2.1 LA INDUSTRIA DE LA GALVANOPLASTIA	12

2.1.1 PREPARACIÓN DE LA SUPERFICIE.....	13
2.1.1.1 Limpieza Cáustica.....	14
2.1.1.2 Decapado.....	14
2.1.1.3 Fluxing.....	15
2.2 USO DE MEMBRANAS COMO ALTERNATIVA DE RECUPERACIÓN DE ÁCIDOS.....	16
2.2.1 MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO.....	16
2.2.2 DIFUSIÓN DIALÍTICA.....	18
2.2.3 FUNCIONAMIENTO DE UN DIALIZADOR.....	20
2.2.4 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA DIFUSIÓN DIÁLISIS.....	21
2.3 EL AGUA EN LA INDUSTRIA.....	21
2.4 ALTERNATIVAS PARA LA RECUPERACIÓN DE AGUAS RESIDUALES.....	23
2.4.1 NEUTRALIZACIÓN.....	23
2.4.1.1. Teoría de Ácidos y Bases.....	25
2.4.1.2. Equilibrio Iónico.....	26
2.4.2 PRECIPITACIÓN.....	28
2.4.2.1. Diagramas pH-Solubilidad.....	29
2.4.3 SEDIMENTACIÓN.....	30
2.4.4 REMOCIÓN DE HIERRO.....	32
CAPÍTULO 3.....	34
3.1 DISEÑO CONCEPTUAL DEL SISTEMA.....	34
3.2 DESCRIPCIÓN DE LA CONSTRUCCIÓN DE LOS EQUIPOS.....	36
3.2.1 DESCRIPCIÓN DE LA CONTRUCCIÓN DEL SISTEMA DE DECAPADO.....	36
3.2.1.1 Subsistema Hidráulico y de Transferencia.....	36
3.2.1.2 Subsistema de Almacenamiento.....	39
3.2.1.3 Subsistema de Medición.....	35
3.2.2 DESCRIPCIÓN DE LA CONTRUCCIÓN DEL SEDIMENTADOR.....	42
3.2.2.1 Subsistema de Almacenamiento.....	43
3.2.2.2 Subsistema de Medición.....	44
3.3 DISEÑO DE INVESTIGACIÓN.....	46
3.3.1 VARIABLES DE CONTROL.....	46
3.3.2 FASE I: OPERACIÓN NEUTRALIZACIÓN-PRECIPITACIÓN.....	47
3.3.2.1 Identificación del pH de trabajo.....	48
3.3.2.2 Comportamiento del prototipo.....	42
3.3.3 FASE II: OPERACIÓN DEL DIALIZADOR.....	49

3.3.3.1 Estabilización del Equipo	49
3.3.3.2 Recirculación del ácido recuperado al tanque de decapado.....	50
3.3.4 FASE III: INTEGRACIÓN DEL SEDIMENTADOR AL SISTEMA.....	51
CAPÍTULO 4.....	52
4.1 FASE I: OPERACIÓN NEUTRALIZACIÓN-PRECIPITACIÓN.....	53
4.1.1 IDENTIFICACIÓN DEL pH DE TRABAJO.....	53
4.1.2 COMPORTAMIENTO DEL PROTOTIPO	55
4.1.2.1 Prueba 1.....	56
4.1.2.1 Prueba 2.....	57
4.1.2.2 Prueba 3.....	58
4.2 FASE II: OPERACIÓN DEL DIALIZADOR	59
4.2.1 ESTABILIZACIÓN DEL EQUIPO	59
4.2.2 RECIRCULACIÓN DEL ÁCIDO RECUPERADO AL TANQUE DE DECAPADO.....	61
4.3 FASE III: INTEGRACIÓN DEL SEDIMENTADOR AL SISTEMA.....	65
4.4 ANÁLISIS ECONÓMICO DE LAS DIFERENTES ALTERNATIVAS	69
CAPÍTULO 5.....	73
5.1 FASE I: OPERACIÓN NEUTRALIZACIÓN-PRECIPITACIÓN.....	73
5.2 FASE II: OPERACIÓN DEL DIALIZADOR	74
5.3 FASE III: INTEGRACIÓN DEL SEDIMENTADOR AL SISTEMA.....	75
BIBLIOGRAFÍA.....	79
ANEXOS.....	84
ANEXO 1: TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS	84
A1.1 DETERMINACIÓN DE HIERRO EN UNA SOLUCIÓN.....	84
A1.2 TITULACIONES ÁCIDO - BASE.....	89
ANEXO 2: NEUTRALIZACIÓN.....	92
A2.1 PROCEDIMIENTO.....	90
ANEXO 3: MEMORIAS DE CÁLCULO.....	95
A3.1 ECUACIONES.....	95
A3.2 OPERACIÓN DEL DIALIZADOR.....	97
A3.3 INTEGRACIÓN DEL SEDIMENTADOR AL SISTEMA.....	98
A3.4 INTERPOLACIÓN A TRAVÉS DEL TIEMPO	101
ANEXO 4: FACTORES DE INCERTIDUMBRE.....	103
A4.1 FASE I: Operación Neutralización-Precipitación	105
A4.2 FASE II: Operación del Dializador	106

A4.3 FASE III: Integración del Sedimentador al Sistema.....	106
ANEXO 5: RIESGOS POR EL USO DEL ÁCIDO CLORHÍDRICO.....	107
A5.1 RIESGOS LA SALUD.....	107
A5.2 RIESGOS AMBIENTALES	110

ÍNDICE DE FIGURAS

	<i>Pag.</i>
Figura 1.1 Diagrama del proceso actual del sistema ecológico de decapado.....	8
Figura 2.1 Membranas de intercambio iónico.....	16
Figura 2.2 Movimiento de las moléculas en la difusión dialítica.....	18
Figura 2.3 Funcionamiento de una membrana aniónica.....	19
Figura 2.4 Difusión dialítica.....	20
Figura 2.5 Curva de solubilidad para el Fe y otros metales.....	30
Figura 2.6 Esquema típico de una columna de sedimentación.....	32
Figura 3.1 Diagrama conceptual del sistema cerrado de decapado.....	35
Figura 3.2 Dializador en soporte.....	37
Figura 3.3 Soportes de las membranas.....	38
Figura 3.4 Sistema de válvulas de control de paso	
a) Entrada de agua, b) Entrada de ácido Gastado.....	40
Figura 3.5 Sistema de dosificación de la Solución Saturada.....	41
Figura 3.6 Sistema de difusión diálisis.....	42
Figura 3.7 Sedimentador sobre base.....	43
Figura 3.8. Sedimentador integrado al sistema de decapado en continuo	45

Figura 4.1 %Fe Removido vs pH	53
a) probetas de 100 mls, b) probetas de 1 l.....	
Figura 4.2 Precipitación de Fe y calidad del agua a diferentes pH's.....	55
Figura 4.4 Eficiencia vs tiempo, N1.....	57
Figura 4.5 Eficiencia vs tiempo, N2.....	57
Figura 4.6 Eficiencia vs tiempo, N3.....	53
Figura 4.7 Estabilización del equipo de difusión diálisis.....	60
Figura 4.8 Balances de difusión diálisis, estabilización.....	60
Figura 4.9 Sistema decapado-difusión diálisis.....	62
Figura 4.10 Balances del sistema decapado - difusión diálisis.....	62
Figura 4.11 Estabilización del equipo de difusión diálisis.....	63
Figura 4.12 Estabilización del sistema decapado-difusión diálisis-sedimentador.....	66
Figura 4.13 Sistema decapado-difusión diálisis-sedimentador.....	67
Figura 4.14 Balances del sistema decapado - difusión diálisis – sedimentador.....	68
Figura 4.15 Comportamiento de tanque de decapado para el sistema DDS.....	69

ÍNDICE DE TABLAS

	<i>Pag.</i>
Tabla 2.1 Tabla comparativa para diferentes bases.....	24
Tabla 3.1 Variables de control.....	46
Tabla 3.2 Datos de operación y resultados óptimos.....	47
Tabla 4.1 Relación de porcentajes, de acuerdo al pH.....	54
Tabla 4.2 Comparativo de los diversos parámetros de los tres niveles.....	59
Tabla 4.3 Estabilización del equipo de difusión diálisis.....	61
Tabla 4.4 Cantidades agregadas y extraídas del sistema diálisis- decapado.....	63
Tabla 4.5 Balances del sistema diálisis- decapado.....	64
Tabla 4.6 Cantidades utilizadas en el proceso comercial de decapado.....	64
Tabla 4.7 Parámetros de Neutralización.....	66
Tabla 4.9 Balances en el sedimentador	67
Tabla 4.10 Datos del Proceso comercial.....	70
Tabla 4.11 Eficiencias Proceso comercial y ecoeficiente.....	70
Tabla 4.12 Comparación de Procesos.....	70
Tabla 4.13 Parámetros de Sedimentación.....	71
Tabla 4.14 Consumo de materiales.....	72
Tabla 4.15 Costo de materiales.....	72

Tabla A2.1 Parámetros para la valoración potenciométrica.....	94
Tabla A2.2 Ejemplo de una valoración potenciométrica.....	94
Tabla A3.1 Estabilización del equipo de difusión diálisis.....	97
Tabla A3.2 Balances del sistema.....	98
Tabla A3.3 Estabilización del equipo de difusión diálisis.....	99
Tabla A3.4 Eficiencias Finales del sistema total en continuo.....	100
Tabla A3.5 Condiciones de Operación en el tanque de decapdo.....	101
Tabla A3.6 Diferencias de concentración.....	102
Tabla A3.7 Tiempo necesario para rebasar los límites de operación comercial.....	102
Tabla A4.1 Verificación del material calibrado.....	104

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES

1.1.1 DESARROLLO SOSTENIBLE

El desarrollo sostenible está en el centro de una transformación económica, tecnológica, social, política y cultural mundial, y se encuentra redefiniendo las fronteras entre lo posible y lo deseable.

Aquellas empresas que alcancen de forma continua mayores niveles de eficiencia, evitando la contaminación mediante la sustitución de materiales, tecnologías y productos más limpios y la búsqueda del uso más eficiente y la recuperación de los recursos a través de la buena gestión, serán llamadas empresas “ecoeficientes” a la par de sus procesos, que recibirán el mismo adjetivo. [Schmidheiny S. 1992].

1.1.1.1 Prevención de la contaminación en la práctica

Los procesos naturales e industriales producen desechos. Los desechos se convierten en contaminación cuando exceden la capacidad de carga que puede soportar el medio ambiente. Esto es algo que varía enormemente, dependiendo de la amplia gama de materiales y procesos empleados y según los distintos ecosistemas

La respuesta de sentido común y más precavida frente a los problemas crecientes de contaminación es tratar de prevenir la contaminación antes de que esta se presente. Donde ya exista, el objetivo deberá ser eliminar la fuente del problema, en lugar de atacar los síntomas resultantes mediante métodos aplicados al “final de la cadena”, que la mayoría de las veces son caros, los filtros, los depuradores y las plantas de tratamiento e incineración. [Schmidheiny S. 1992].

Recientemente, ha surgido el enfoque de prevención orientado a evitar o minimizar la generación de contaminantes y desperdicios desde la fuente de origen, sustituyendo materiales, modificando el proceso de fabricación y recuperando los recursos.

La contaminación puede prevenirse reteniendo los agentes contaminantes dentro del sistema de producción, para ser utilizados mas tarde en el mismo proceso u otro diferente. La diferencia entre un desecho y una materia prima es la utilidad

económica, y se ha demostrado como es que la investigación y la imaginación pueden convertir los desechos en recursos. [Schmidheiny S. 1992].

En México sólo las grandes empresas han logrado avances importantes en el cuidado del ambiente; cumplen con la normatividad ambiental y han emprendido acciones voluntarias que van más allá de lo exigido, como la adopción de sistemas de administración ambiental conforme a los estándares internacionales ISO 14000 o el Programa de Responsabilidad Integral que está aplicando la industria química. En cambio la pequeña y mediana empresa, por los problemas estructurales que enfrenta, así como los coyunturales derivados de la situación económica actual, no ha logrado avances sustanciales en la materia [LEEGEPA, 1996].

Uno de los principales factores que impiden que se emprendan acciones de mejora ambiental es, entre otros, la idea tradicional donde la protección ambiental y la rentabilidad son aspectos antagónicos por naturaleza. Se piensa que el mejoramiento del medio ambiente significa reducir la rentabilidad para la empresa y aumentar los costos para el consumidor, y que la rentabilidad requiere el consumo y deterioro ambiental. Por esta causa es común encontrar empresas con motivación para emprender acciones correctivas más que preventivas. [Schmidheiny S. 1992].

Bajo este contexto, resulta indispensable realizar una serie de acciones, es preciso reorientar la estrategia para fomentar el mejoramiento ambiental en la pequeña y mediana empresa, enfocándola al desarrollo de proyectos de prevención de la contaminación; es decir, que se busque reducir la contaminación mediante el uso de procesos, insumos y energéticos que eliminen o minimicen la emisión de contaminantes o desperdicios, con el consiguiente beneficio económico. Esto contribuirá a que el empresario pueda constatar que las acciones ambientales son inversiones y no gastos, que inclusive estas acciones pueden ser financiadas con los ahorros que se obtienen de los cambios realizados.

El éxito de la prevención de la contaminación radica en encontrar las áreas de oportunidad de cualquier industria, y atacar las más importantes y de mayor afectación ambiental, lo cual resulta siempre un reto al rendimiento de quienes trabajan en el ramo.

1.1.2 ECOEFICIENCIA

La ecoeficiencia es el proceso continuo de maximizar la productividad de los recursos, minimizando desechos y emisiones, así mismo generando valor para la empresa, sus clientes, sus accionistas y demás partes interesadas. También se puede entender a la ecoeficiencia como la relación entre el valor del producto o servicio producido por una industria y la suma de los impactos ambientales a lo largo de su ciclo de vida. La ecoeficiencia se encuentra estrechamente ligada al desarrollo sostenible ya que equivale a optimizar tres objetivos: crecimiento económico, equidad social y valor ecológico. Es el principal medio a través del cual las empresas contribuyen al desarrollo sostenible y al mismo tiempo consiguen incrementar su competitividad.

La base de la ecoeficiencia se sustenta en seis principios esenciales:

1. Reducción o sustitución del consumo de materias primas e insumos.
2. Reducción en el consumo de energía.
3. Eliminación de riesgos e impactos ambientales y para la salud.
4. Reutilización y reciclaje.
5. Uso sostenible de recursos naturales.
6. Mejoramiento de la calidad, durabilidad y funcionalidad del producto.

[Rumbo a la Ecoeficiencia, 1997].

Para la industria la ecoeficiencia es producir más con menos, así como mejorar su posición en el mercado. El propio entorno ha obligado, con su progresiva transformación, a una evolución de la posición de la industria frente a su impacto ambiental. Las razones más importantes que han motivado a las empresas a adoptar una política ambiental han sido cuestiones como la calidad, el ahorro, el mercado, la imagen, las oportunidades de negocio o las consideraciones de tipo ético y social. [Foro Ambiental, 2003].

1.1.2.1 Herramientas de gestión ambiental

Para hacer efectiva una visión ambiental, es oportuno realizar previamente una serie de valoraciones, como una valoración ambiental (detectar y evaluar los aspectos de las actividades empresariales que generan los mayores impactos ambientales y analizar posteriormente las posibles soluciones técnicas), y una evaluación económica (calculando los costos y beneficios económicos de la adopción de cada una de las soluciones consideradas). [Foro Ambiental, 2003].

Una de las herramientas de gestión para la mejora ambiental, es el Diagnostico Ambiental de Oportunidades de Minimización (DAOM). Es una herramienta que consiste hacer una evaluación sobre una actividad industrial o proceso, para determinar las posibles oportunidades de prevención y reducción en origen de la contaminación, aportando alternativas de actuación técnica y económicamente viables. Una DAOM no es una auditoria ambiental, esta analiza específicamente los procesos productivos y los residuos actuales para identificar las oportunidades de mejora ambiental vinculadas a los procesos. Esta herramienta permite valorar los posibles ahorros y además evita tomar "medidas al final del proceso", a veces innecesarias, que pueden llevar a la empresa a una situación

de ineficiencia a causa de los costos añadidos que estos tipos de tratamientos suponen. [Foro Ambiental, 2003].

Otra herramienta de gestión ambiental es la minimización de residuos y emisiones. Es un proceso que tiene como finalidad la reducción (dentro de las posibilidades técnicas, económicas y según la cantidad y la peligrosidad) de los subproductos y los contaminantes generados por un proceso productivo específicamente.

Un programa de minimización debe tener las siguientes fases:

1. Auditoria que permita conocer los flujos de residuos, su origen y sus costos.
2. Clasificación y selección de los flujos de residuos que serán susceptibles de minimización.
3. Identificación de los métodos de minimización aplicables.
4. Análisis técnico de las medidas de minimización que se han identificado (fundamentalmente reducción en origen y reciclaje).
5. Análisis económico de las diferentes alternativas.
6. Selección de la mejor alternativa.
7. Implantación de las medidas seleccionadas y seguimiento del cumplimiento.

Este proceso viene determinado por la tecnología disponible y por la capacidad económica de la empresa. Las principales ventajas que para la empresa se derivan de la implantación de un plan de minimización se pueden resumir en la reducción del costo (tanto de eliminación de residuos como de ahorro en materias primas), la mejora de la imagen de la empresa y en el acceso a subvenciones. A parte de ser un paso más para conseguir el objetivo de la calidad total. [Foro Ambiental, 2003].

1.1.3 LA INDUSTRIA DE LA GALVANOPLASTIA, UN ÁREA DE OPORTUNIDAD

El galvanizado de piezas metálicas es uno de los tratamientos de superficie más utilizado para evitar la corrosión. La preparación de la superficie es la etapa más importante del proceso, ya que un buen galvanizado depende en gran medida de la buena limpieza del material, esta consiste en eliminar restos de pintura, grasa y óxidos metálicos; éstos últimos se eliminan mediante un procedimiento conocido como decapado. El decapado es la acción de sumergir una pieza metálica en un baño ácido con el fin de disolver la película de óxido, así como cascarilla y escamas de herrumbre [Metalplate Galvanizing, 2002]. Las concentraciones de ácido en el tanque varían del 6 al 15% en peso. Los ácidos comúnmente utilizados son el sulfúrico caliente o el clorhídrico a temperatura ambiente [Sato, J. et al, 1985]. La variación de concentraciones (ácido y hierro) a través del tiempo en el tanque de decapado (proceso por lote) genera un desequilibrio en el proceso y conlleva a una limpieza poco uniforme y reduce el tiempo de vida del ácido. Generalmente el ácido gastado es enviado a un tanque de neutralización, en donde por medio de un álcali se obtiene una solución neutralizada que se envía a la planta de tratamiento de agua y el lodo generado, considerado peligroso, es confinado de acuerdo a la legislación actual. Lo anterior resuelve el problema “al final de la cadena” y no otorga sustentabilidad al proceso.

Los residuos generados por la industria de galvanoplastia están considerados como peligrosos porque contienen ácidos y restos de metales en disolución o en forma de precipitado. Lo anterior lo establece la NOM-052-ECOL-1993, que en su anexo 2 clasifica como residuos peligrosos por giro industrial y proceso, a aquellos provenientes del acabado de metales y galvanoplastia; así como la NOM-054-ECOL-1993, cuyo anexo 4 grupo 2, manifiesta que los lodos generados en

las soluciones de las operaciones de galvanoplastia son residuos peligrosos [LEEGEPA, 1996].

Una opción para la minimización de los residuos de este ramo consiste en alargar la vida de los baños de decapado, proceso en el cual se genera la mayor parte de residuos ácidos y metales en dilución. La difusión dialítica representa una alternativa viable por ser altamente eficiente con un mínimo de requerimientos. Esta alternativa para la recuperación de ácidos es capaz de devolverle las características necesarias para su reintegración al proceso. Además con esta tecnología se incrementa la vida útil del ácido y se reducen los costos por generación, manejo y transporte de residuos peligrosos [ESTCP Projects Pollution Prevention, 2000].

Dentro del Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey (ITESM) se han desarrollado varios proyectos de investigación sobre el uso de la difusión dialítica en la recuperación de ácidos y como separador de metales. Existe un trabajo de investigación y monitoreo del comportamiento de un equipo de difusión diálisis usado en un proceso de decapado con operación en continuo para el proceso de galvanizado. En la figura 1.1. se puede ver el diagrama espacial del proceso modificado de decapado.

El trabajo consistió en el diseño y construcción de un sistema piloto de decapado y difusión diálisis en continuo para recuperar el ácido del proceso de decapado en forma continua, sin alterar las condiciones del baño de decapado. Este sistema mantiene e incluso mejora la calidad del baño de decapado.

Este trabajo redujo el uso de insumos e impactos por los residuos generados, ya que el monitoreo reportó un 81% de reducción de consumo de ácido, respecto al sistema comercial. El informe predice una disminución en costos alrededor de 86.5% y una mejora en la calidad del proceso actual [Lopez S, 2001].

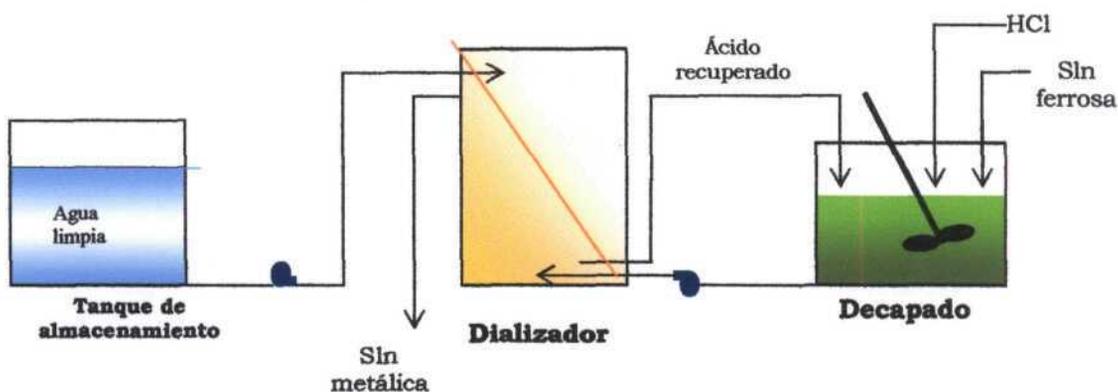


Figura 1.1- Diagrama del proceso actual del sistema ecológico de decapado. [Lopez S, 2001].

El proceso implica también un alto gasto de agua limpia, utilizada como solvente en la difusión diálisis. Esta agua es la misma que posteriormente sale como solución metálica acarreado el hierro rechazado así como el ácido que no fue posible recuperar en la diálisis.

1.2 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

La visión del desarrollo sostenible es dinámica y debe, una vez realizada, permanecer abierta y susceptible a los cambios. Con lo anterior en mente resulta indispensable realizar cambios en el sistema continuo de decapado que reduzcan el consumo de agua y mejoren la ecoeficiencia global del proceso de galvanizado en México.

Una alternativa para la reducción en el consumo de agua en el sistema de decapado continuo puede ser la neutralización/precipitación de la solución metálica residual para su posterior reuso en el sistema de difusión diálisis. La precipitación es el proceso de remoción de metales pesados más comúnmente empleado en el tratamiento de aguas industriales y se basa en una o varias reacciones que propician la formación de sustancias insolubles que finalmente tienen la capacidad de sedimentar.

Este trabajo de investigación busca mejorar la ecoeficiencia del proceso de galvanizado ya modificado, definiendo un nuevo proceso, tal que maximice la cantidad de Fe precipitado (neutralización - precipitación) y la cantidad de ácido recuperado (sistema de difusión diálisis).

Con todo lo anterior se plantea el siguiente cuestionamiento: Dentro del sistema de recuperación de HCl mediante difusión diálisis ¿Es posible reutilizar el agua proveniente de la solución metálica, utilizando una operación de neutralización-precipitación en el sistema de decapado-diálisis, manteniéndolo como un sistema continuo, sin que afecte la calidad del proceso?.

1.3 OBJETIVO

Identificar la factibilidad técnica de recircular el agua recuperada al sistema decapado-difusión diálisis, todo esto de manera continua y sin alterar la calidad y condiciones del proceso global.

1.4 JUSTIFICACIÓN

En la actualidad, y de manera creciente en el futuro, el medio ambiente es un factor de competitividad para la empresa, de tal manera que la atención al medio ambiente puede llegar a determinar su supervivencia.

Pese a que la investigación anterior demostró un alto beneficio económico y ambiental, también involucró el uso de grandes volúmenes de agua (155 ml de agua por gramo de hierro decapado) y generó una corriente residual considerada como residuo peligroso. Esta corriente es llamada solución metálica y contiene trazas del ácido no recuperado así como gran cantidad de iones metálicos rechazados durante la difusión diálisis.

Aunque el costo del agua es bajo, sin embargo por los volúmenes involucrados si representa un costo elevado a través del tiempo, además considerando la visión sostenible que prevalece actualmente, es forzoso adicionar los costos ambientales que representa el uso indiscriminado del recurso. Con lo anterior resulta claro que los costos del agua son verdaderamente elevados.

El tratamiento de la solución metálica, para su posterior integración al sistema de decapado ya modificado, representa un área de oportunidad por explorar que puede mejorar la ecoeficiencia del proceso actual, con todas las bondades que ello implica. Una reducción de contaminantes no sólo tendrá beneficios económicos para la empresa, sino que además reducirá el consumo de un recurso vital como es el agua. Todo esto repercute a los habitantes de la comunidad en que se encuentre ubicada la industria, puesto que no contamina y no hace mal uso de los recursos, al tiempo que no pone en riesgo la salud y futuro de los pobladores más cercanos. Es redundante mencionar el beneficio ambiental que una acción de este tipo representa.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 LA INDUSTRIA DE LA GALVANOPLASTIA

La galvanoplastia es el proceso en que las piezas reciben un recubrimiento de cinc con el fin de evitar su oxidación [Galvanizado, 2003].

Los orígenes del galvanizado se remontan al siglo XVI cuando Melouin, presentó una técnica de recubrimiento para el hierro mediante su introducción en cinc fundido. El proceso fue patentado hasta 1836 por Sorel quien, además, incluyó un lavado previo del hierro en una solución al 9% del ácido sulfúrico seguido de la adición de un fundente a base de cloruro de amonio. Mientras esto ocurría en

Francia, los ingleses obtuvieron en 1837 una patente por un proceso similar y hacia 1850, la industria de galvanoplastia ya utilizaba alrededor de 10000 toneladas anuales de cinc fundido para proteger su producción de acero. [Hot Dip Galvanizing, 2000].

La palabra galvanización se deriva de *galvánico* que se refiere a la producción de una corriente eléctrica por acción química. La galvanización o galvanizado, es un proceso que emplea una acción electroquímica para producir un recubrimiento delgado de un material muy resistente a la corrosión sobre la superficie de un metal. [Little R.L., 1980].

Las aplicaciones del galvanizado incluyen desde la industria química, automotriz, de pulpa y papel, de la construcción, del transporte, etc. EL galvanizado puede realizarse a través de cuatro procesos diferentes: por sublimación, por galvanizado electrolítico (electrorrecubrimiento), por aspersion y por inmersión en caliente.

2.1.1 PREPARACIÓN DE LA SUPERFICIE

La preparación de la superficie es la etapa inicial y la más importante para el recubrimiento de cualquier material. Un buen galvanizado depende en gran medida de la limpieza del material. Por este medio se elimina la grasa, aceite o polvo adherido a la superficie. Se conocen varias técnicas de limpieza, la elección de alguna de ellas está en función del costo y calidad de limpieza requerida por el proceso. Un proceso típico consta de las siguientes etapas:

- Limpieza cáustica

- Decapado
- Fluxing

2.1.1.1 Limpieza Cáustica

Se utilizan soluciones alcalinas para remover restos de pintura, grasa y aceite adheridos a la superficie del metal.

2.1.1.2 Decapado

En esta parte se introducen las piezas a un baño de ácido, con el fin de eliminar capas de óxidos, cascarillas y escamas de herrumbre situadas en la superficie del metal. Usualmente los ácidos utilizados son sulfúrico caliente o clorhídrico a temperatura ambiente. Un poco menos común pero posible, es usar ácido nítrico, fosfórico, fluorhídrico y hasta bisulfato de sodio. [Nacional Metal Finishing Resorce Center y Difusión Diálisis, 2002]. Las concentraciones de ácido van del 6 al 10% en peso.

El decapado puede ser electrolítico y químico. El primero favorece la precipitación del óxido que se desea eliminar. El decapado químico es para aceros al carbón, metales ligeros no ferrosos y algunas veces, aleaciones de acero, sumergiéndolos en tinas con la solución ácida, hasta disolver los óxidos.

Las reacciones involucradas en este proceso son las siguientes:

- Hematita



- Magnetita



- Wustita



La Hematita es la forma más abundante del hierro como óxido férrico (Fe_2O_3) [*Microsoft Encarta Encyclopedia*], por esa razón será esta la forma que se utilice como referencia para las reacciones que se presenten en adelante para esta investigación.

Una vez que el ácido se satura de óxidos y, por consiguiente, reduce su concentración en el tanque de decapado, disminuye también la calidad del proceso. Dicho de otra manera, al inicio cuando la solución está recién preparada, el decapado es muy eficiente, pero a medida que transcurre el tiempo, el ácido aminora su concentración y reduce su capacidad de eliminar óxidos de los metales, lo que genera desequilibrio en el proceso y la limpieza no es uniforme. Por la necesidad de mantener la calidad del proceso, es necesario monitorear la normalidad del ácido y el hierro en el tanque de decapado de manera continua.

2.1.1.3 Fluxing

Es la última etapa de la preparación de la superficie y consiste en la inmersión del metal limpio en una mezcla de cloruro de amonio y cinc, con el fin de facilitar la reacción posterior de galvanizado entre el cinc fundido y el acero. Además sirve para eliminar el óxido que pudiera estar presente todavía en la superficie de la pieza a galvanizar y evita, además la ulterior formación.

2.2 USO DE MEMBRANAS COMO ALTERNATIVA DE RECUPERACIÓN DE ÁCIDOS

2.2.1 MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

Las membranas de intercambio iónico están formadas por sustancias sólidas llamadas resinas de intercambio iónico. Estas resinas están constituidas por cadenas poliméricas orgánicas de elevado peso molecular unidas por un enlace iónico con un catión (resinas catiónicas) o un anión (resinas aniónicas). Al catión o anión se les denomina *contraiones*. Ver figura 2.1. [Membranas de intercambio iónico, 2002].

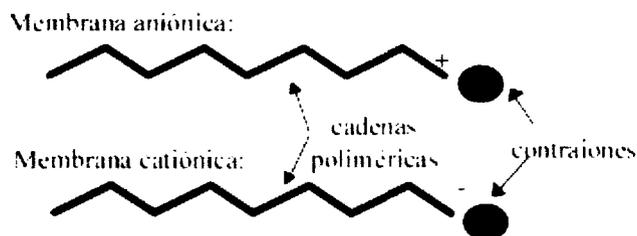


Figura 2.1 Membranas de intercambio iónico

En disolución los contraiones pueden moverse libremente a través de la resina. No obstante, debido a su tamaño y al entrecruzamiento de las cadenas poliméricas estas permanecen inmóviles, la situación es equivalente a la que

sucede en un conductor eléctrico (los electrones se mueven libremente pero los núcleos permanecen quietos).

Si la resina está sumergida en agua pura los contraiones no pueden abandonar la resina, aunque puedan moverse a través de ella, pues para ello se precisaría romper la electroneutralidad de la resina. Sin embargo si la disolución en la que se sumerge esta resina contiene iones, los contraiones pueden emigrar hacia el seno de la disolución ya que la electroneutralidad se conserva.

Una situación imposible es que los cationes móviles de la resina abandonan ésta para pasar al agua pura. Esta situación llevaría a la creación de un campo eléctrico que aumentaría la energía del sistema.

La situación es posible cuando los cationes móviles de la resina abandonan ésta para pasar a una disolución que contiene electrolitos. La pérdida de carga positiva por parte de la membrana se ve compensada por el paso de los cationes de la disolución al interior de la membrana, conservándose la electroneutralidad de ambas fases.

El mantenimiento de la electroneutralidad en ambas fases es no obstante una aproximación algo relativa. Puede demostrarse que el hecho de que unos iones pasen de una fase a otra tolera necesariamente la aparición de un potencial eléctrico (potencial de Donnan), lo cual equivale a postular la no electroneutralidad de ambas fases. Resumiendo, de forma rigurosa en el primer caso presentado, algunos cationes pasarían a la disolución y la electroneutralidad se rompería. Sin embargo el número de estos cationes sería muy bajo y podemos considerar como buena la aproximación de que en la resina el número de cationes iguala a la de aniones y lo mismo en la disolución. [Membranas de intercambio iónico, 2003]

2.2.2 DIFUSIÓN DIALÍTICA

La definición de difusión dialítica es el paso selectivo de aniones, desde una zona de alta concentración a una zona de baja concentración a través de una o varias membranas cargadas positivamente, esta técnica de separación integra los principios de la difusión y los de la diálisis. Ver figura 2.2.

Lo anterior explica el hecho de que la operación del equipo este basada en las diferencias de afinidad y de concentración que presentan los iones en solución al pasar a través de una membrana cargada. El objetivo principal de la difusión diálisis es la concentración de ácidos o bases libres y el aislamiento de sus sales, utilizando un mismo solvente en ambos lados de la membrana, que por lo general es agua. [Pure Cycle, 2002].

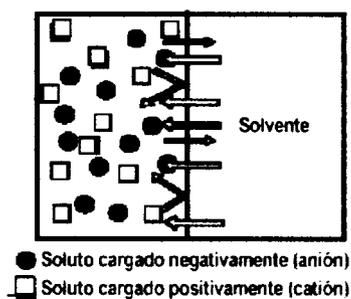


Figura 2.2 *Movimiento de las moléculas en la difusión dialítica, [Pure Cycle, 2002]*

Los iones en solución que poseen carga opuesta a la membrana, son atraídos hacia ella y, por medio de un mecanismo de difusión, la atraviesan y se depositan al otro lado, en la figura 2.3 se muestra el funcionamiento de una membrana aniónica en presencia de Fe^{3+} y Cl^- ; los iones con carga igual, permanecen en la solución, lo que incrementa su concentración con los demás contaminantes presentes. Los grupos más utilizados para promover una carga

son las aminas cuaternarias (carga positiva) y los grupos carboxílicos o sulfónicos (carga negativa).

La razón de selectividad en la separación es la presencia de grupos iónicos en la membrana que le dan carga positiva o negativa, dependiendo del tipo de grupo. La difusión dialítica es un método de separación de cationes o aniones a través de membranas. La base de separación es el gradiente de concentración entre ambos lados de la membrana.

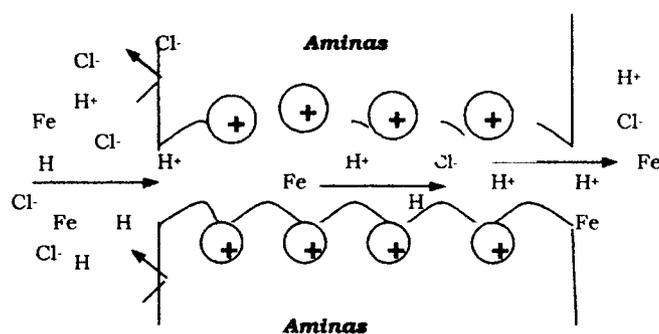


Figura 2.3 Funcionamiento de una membrana aniónica

Esta técnica requiere un mínimo de servicios. Es un proceso de baja presión y temperatura que no necesita la adición de reactivos químicos. La difusión dialítica es una alternativa para el reciclamiento de ácidos y bases industriales previniendo así la generación de contaminantes.

2.2.3 FUNCIONAMIENTO DE UN DIALIZADOR

La difusión diálisis recupera eficientemente ácidos provenientes de baños de decapado, anodizado y chapeado, entre ellos están ácido nítrico, sulfúrico, clorhídrico, fluorhídrico, metasolfónico o cualquier mezcla de estos. [Nacional Metal Finishing Resorce Center y Difusión Diálisis, 2002].

Los equipos industriales de difusión diálisis operan con flujo a contracorriente en los lados opuestos de la membrana. Este flujo proporciona la máxima diferencia de concentración a lo largo de la membrana y permite la recuperación de una porción sustancial del soluto más altamente difundido, mientras que minimiza el transporte de los solutos menos difusivos. En la figura 2.4 se puede ver gráficamente la dirección de los flujos; un dializador simple puede contener cientos de membranas idénticas orientadas paralelamente.

La base para la selectividad del equipo es la presencia de cargas electroquímicas en la membrana. El modelo global de transferencia de masa proporciona la base para el dimensionamiento de equipo a nivel comercial.

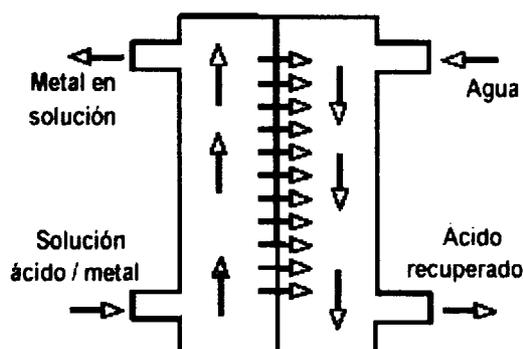


Figura 2.4 *Difusión dialítica*

Los coeficientes globales de transferencia de masa tanto para aniones como para cationes dependen de condiciones como: tipo de ácido, tipo de metal, concentraciones, temperatura y presión.

2.2.4 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA DIFUSIÓN DIÁLISIS

Dentro de las ventajas de esta tecnología esta el bajo costo que representa su instalación y mantenimiento, el bajo consumo de energía y el fácil manejo.

Las desventajas es que requiere de un servicio técnico especializado, flujos bajos en el procesamiento y además presenta limitaciones serias en presencia de sustancias no polares (Mesa_Redonda, 2002).

La difusión dialítica puede representar grandes ahorros al reciclar ácidos o bases y reducir la generación de lodos contaminantes.

2.3 EL AGUA EN LA INDUSTRIA

El agua es un elemento común en la mayoría de los procesos industriales. Es tan importante que a veces ha sido un factor limitante en el desarrollo económico, en las actividades industriales y en consecuencia, en la ordenación del territorio.

Hay dos aspectos básicos que se asocian a la utilización del agua. Uno es puramente cuantitativo, como son los grandes caudales de agua consumidos por determinados sectores de la industria (papel, textil, alimentación, mataderos, curtidores de piel y el sector químico). Los usos más frecuentes son como fluido térmico, agente disolvente, limpiezas y materia prima. El otro aspecto es de carácter cualitativo y hace referencia a los requisitos para su utilización y a las condiciones para su vertido al medio hídrico.

Por otro lado, el desarrollo tecnológico en los procesos de producción y la constante mejora de la competitividad de las empresas obligan a hacer una exhaustiva gestión integral del agua en la industria. Esta gestión debe hacerse desde un punto de vista global que contemple lo que se puede considerar el ciclo del agua en la industria: abastecimiento, proceso y depuración [El agua en la industria, 2003].

Las tecnologías que actualmente se están utilizando son muchas y varían según el sector donde se apliquen. Para reducir el caudal de agua que entra en la industria (en muchas ocasiones excesivo para la actividad que desarrolla) puede ser útil introducir sistemas para medir los caudales. La automatización y el control de los procesos también puede garantizar una minimización de los errores y abre la posibilidad de recoger información que a posteriori permite regular los diferentes parámetros que intervienen (Perry, 2002). A través de auditorias ambientales dentro de las instalaciones industriales también se pueden desarrollar sistemas para ensuciar y desperdiciar menos agua.

De las estrategias para el manejo de residuos se sabe que la contaminación que no pueda ser prevenida o reducida deberá ser tratada bajo un procedimiento y a través de un medio seguro, cuando esto sea factible. La recuperación del agua es una buena estrategia de minimización, después de dar un tratamiento a las aguas residuales, estas pueden emplearse dentro del mismo proceso, si este lo permite o integrarse posteriormente a otro.

Para reutilizar las aguas es necesario clasificarlas según su calidad, que depende de las operaciones en las que se haya utilizado y especificar los requerimientos para los que se desea utilizar. Una vez determinados estos parámetros, se deben crear diferentes circuitos para la reutilización del agua y sistemas de almacenamiento. La legislación exige una determinada calidad para las aguas residuales antes de verterlas, lo que implica que la empresa debe optar por algún sistema de tratamiento eficiente. Existen diferentes sistemas para tratar estas aguas (filtración mecánica, filtración biológica y digestión, membranas, precipitación, sedimentación, etc.) que cada empresa escoge según su optimización y efectividad. Tal y como ya se ha dicho anteriormente, las aguas depuradas se pueden recircular. En última instancia, es necesario tratar los lodos que se generan en el proceso de depuración. Con el tratamiento de estos lodos también se pueden obtener otros materiales que se pueden integrar ulteriormente.

2.4 ALTERNATIVAS PARA LA RECUPERACIÓN DE AGUAS RESIDUALES

2.4.1 NEUTRALIZACIÓN

La neutralización es la reacción que se lleva a cabo entre un ácido y una base, la concentración de cada una de estas es importante y determinante para alcanzar el equilibrio de reacción. [Mortimer, 1983]

Las aguas residuales extremadamente ácidas o alcalinas no pueden ser descargadas a los cuerpos receptores sin un tratamiento previo. Existen muchas alternativas aceptables para el tratamiento de este tipo de desechos; para residuos ácidos se tiene las siguientes opciones:

- La mezcla de aguas residuales tal que el efecto neto sea neutro.
- Pasando el agua a través de una cama de piedra caliza.
- Mezclando aguas ácidas con lodos de cal (slurries).
- Agregando proporciones adecuadas de sosa cáustica (NaOH) o bien ceniza de sosa (Na_2CO_3).
- Burbujeando los gases de la caldera a través de los residuos alcalinos.
- Agregando dióxido de carbono comprimido en las aguas alcalinas.
- Generando CO_2 de las agua alcalinas.

La selección del método y del material debe hacerse en función del costo total, ya que es considerable la variabilidad en los costos del material y los equipos son muy diferentes dependiendo del proceso seleccionado. Ver tabla 2.1.

Aunque no fueron encontrados los valores exactos de solubilidad en función del pH para el Fe^{+3} a las concentraciones manejadas, en la figura 2.5 se muestra tal curva.

Tabla 2.1.- Tabla comparativa para diferentes bases

Hidróxido de Calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Hidróxido de Sodio NaOH	Sulfatos NaHS y FeS
Reactivo menos caro	Más caro que el $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Tratamiento efectivo a concentraciones pequeñas
Genera mayor volumen de lodos	Genera pequeños volúmenes de lodos	
Los lodos no tienen características adecuadas para recuperarse	Lodos apropiados para recuperación	Lodos apropiados para recuperación

2.4.1.1. Teoría de Ácidos y Bases

Los primeros criterios utilizados para caracterizar los ácidos y las bases fueron las propiedades observadas en las soluciones acuosas, sin embargo actualmente existen varios conceptos que pueden aplicarse según cada situación.

Para este caso particular se considerará la teoría de Lewis. Él definió una *base* como una sustancia que posee un par de electrones sin compartir, con el cual puede formar un enlace covalente con un átomo, una molécula o un ión. Un ácido es una sustancia que puede formar un enlace covalente aceptando un par de electrones de la base. El énfasis se hace en el electrón y la formación de un enlace covalente.

La definición de Lewis de un ácido amplía considerablemente el número de sustancias que se clasifican como ácidos. Un ácido de Lewis debe poseer un orbital desocupado capaz de aceptar un par de electrones de la base. Las especies químicas que pueden funcionar como ácidos de Lewis incluyen las siguientes:

1. Las moléculas o átomos que poseen octetos incompletos.
2. Cationes sencillos
3. Átomos metálicos
4. Compuestos que tienen átomos centrales capaces de extender sus niveles de valencia. (Sn y Si se expansionan de ocho a doce electrones).
5. Compuestos con sitio ácido originado por uno de los múltiples enlaces de la molécula.

Sistemas disolventes:

En un sistema de disolventes, un ácido es una sustancia que le da al catión la característica del disolvente y una base es una sustancia que le da al anión la característica del disolvente. Así la neutralización produce el disolvente como uno de sus productos. [Mortimer, 1983]

2.4.1.2. Equilibrio Iónico

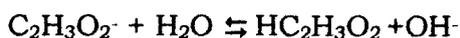
Los principios del equilibrio pueden aplicarse a sistemas en equilibrio que involucran moléculas e iones en solución acuosa. En agua pura, los iones H_3O^+ y OH^- están en equilibrio con las moléculas de H_2O , de las cuales se derivan. Otras sustancias moleculares (electrólitos débiles) se ionizan parcialmente en solución acuosa y coexisten en equilibrio con sus iones. La comprensión de estos sistemas es importante para entender el comportamiento de la solución neutralizada en esta investigación.

Iones que actúan como ácidos y bases:

No es sorprendente que los aniones de los ácidos polipróticos (HS , H_2PO_4) tengan propiedades ácidas. Lo que tal vez no se espera, es que los iones obtenidos de sales normales (tales como Fe^{+3} , NO_2^- , NH_4^+ , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$) formen soluciones ácidas o básicas.

1. Los aniones obtenidos de ácidos débiles (tales como NO_2^- y $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$) forman soluciones básicas
2. Los cationes obtenidos de bases débiles (tales como NH_4^+ y Fe^{+3}) forman soluciones ácidas.

Considerando primero los aniones de los ácidos débiles. En solución acuosa, el ión acetato reacciona con agua para aumentar la concentración de iones OH^- :



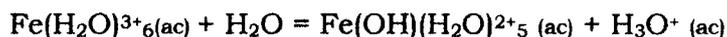
Esta reacción del ión acetato es similar la de cualquier otra base débil, tal como NH_3 , con agua:



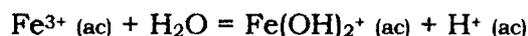
La reacción de un ión con el agua es conocida como *hidrólisis*.

Los aniones y cationes obtenidos de ácidos y bases fuertes (tales como Cl^- y Na^+) no reaccionan con el agua para afectar el pH. Un equilibrio de este tipo, de hidrólisis, resulta solamente cuando el ión puede formar una molécula de un electrolito débil en la reacción con el agua. Los ácidos y bases fuertes no existen como molécula en solución acuosa. Entre más débil es el electrolito del cual se deriva el ión, más extensa es su reacción con el agua.

Los cationes de los metales del grupo IA, así como el Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , no reaccionan con el agua pues derivan de bases fuertes. Sin embargo, la mayoría de los otros cationes metálicos se hidrolizan. *En la hidrólisis de un catión metálico, una molécula de agua coordinada del catión hidratado dona un protón a la molécula de agua libre.*



Dichas ecuaciones se escriben generalmente sin indicar el agua coordinada:



Las etapas adicionales en la hidrólisis del ión Fe^{3+} producen $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}_2$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$, iones polinucleares de orden superior, y finalmente un precipitado de Fe_2O_3 hidratado.

El análisis matemático de las hidrólisis de los cationes metálicos lo complican varios factores. Como en la hidrólisis del ión Fe^{3+} , existe más de un producto hidrolizado y muchos de estos son polinucleares. Para muchos sistemas no se dispone de valores confiables para las constantes de equilibrio y en muchos casos no han sido identificadas todas las reacciones en equilibrio.

Ocasionalmente la reacción procede hasta el punto que precipita el hidróxido metálico o el óxido metálico hidratado. [Mortimer, 1983]

2.4.2 PRECIPITACIÓN

Una de las prácticas más comunes para la remoción de metales pesados es la precipitación de formas insolubles del metal en solución en el caudal a tratar. Por lo tanto, requiere de alguno de los diversos tipos de sedimentadores.

Por precipitación se entiende la desolubilización de una molécula o átomo ionizado que estaba previamente disuelto, seguido de su caída hacia el fondo de un recipiente. La ruta más usual para desolubilizar metales es la formación de hidróxidos metálicos mediante la alcalinización de la solución. La reacción consiste en llevar el efluente con metales disueltos al pH de mínima solubilidad del metal en cuestión (producto de solubilidad, kps). Se deben considerar algunos puntos de suma importancia, como que:

- Algunos hidróxidos metálicos son *anfotéricos*, por lo que su curva de solubilidad en función del pH, muestra un mínimo, a partir del cual un corrimiento tanto hacia el ácido como hacia el álcali aumenta la solubilidad.
- El cambio de solubilidad con el pH es una curva bastante aguda (pronunciada).
- Ciertos reactivos típicos de procesos metálicos, como el cianuro y el amonio, impiden la formación del hidróxido pues forman complejos metálicos solubles.
- Si un metal excede la norma legal, es usualmente necesario buscar su fuente aguas arriba y abatirlo en la línea particular de su descarga

2.4.2.1. Diagramas pH-Solubilidad

Una herramienta que resulta útil en la interpretación de las reacciones de óxido-reducción, son los diagramas pH, ya que los datos de pH vs solubilidad comúnmente tabulados en la literatura, sólo se refieren a valores limitados de pH. Estos diagramas, permiten situar las regiones termodinámicamente más probables de pH y concentración de iones metálicos, que corresponden a diferentes comportamientos de un metal. Cuando se estudia la corrosión, por ejemplo, los metales presentan diversos equilibrios químicos y electroquímicos en agua, de manera que resulta necesario tomar en cuenta el efecto del pH del medio sobre una reacción y es preciso elaborar diagramas pH-solubilidad para cada metal en particular. Según el tipo de reacción, los diferentes estados de equilibrio y las gráficas que los representan pueden quedar incluidos en dos tipos generales: equilibrio independiente del pH, y equilibrio dependiente del pH.

No obstante que estos diagramas resultan útiles en muchos casos, su uso adecuado depende, en gran medida, de la confiabilidad de los datos disponibles y de la interpretación misma de los diagramas, ya que, la concordancia entre los datos graficados y los obtenidos experimentalmente en una situación real particular, resulta muy importante. No es conveniente, por ejemplo, trabajar en un diagrama en zonas muy próximas a las líneas de equilibrio, sin embargo, en zonas relativamente alejadas, se puede hacer una estimación aproximada para un equilibrio en particular. De cualquier manera, los diagramas pH-solubilidad ofrecen ciertas ventajas en campos diversos como la química analítica, la química orgánica, la electroquímica y particularmente en el área de los estudios de la corrosión.

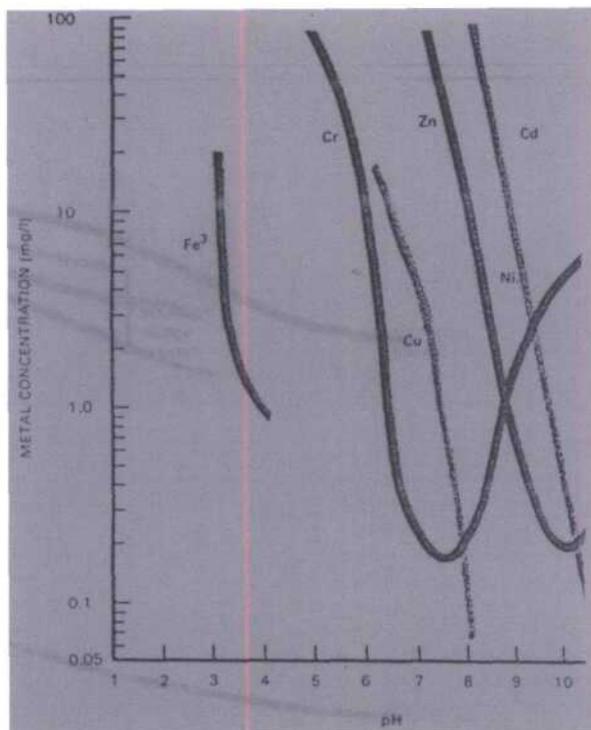


Figura 2.5.- Curva de solubilidad para el Fe y otros metales, [EPA, Waste Treatment, 1973]

2.4.3 SEDIMENTACIÓN

La sedimentación es un fenómeno natural que sustenta una de las operaciones básicas de más solera en ingeniería de procesos, cuyas aplicaciones más eficientes y económicas, y cuyos más estimulantes requerimientos, tienen lugar con frecuencia en el ámbito del tratamiento de efluentes residuales.

La *Sedimentación* es una *operación unitaria*, inscribible en el ámbito de los procesos físicos, basada en el *fenómeno de desplazamiento relativo* de fases particuladas en el seno de un medio fluido, en la cual se haya implicado un *mecanismo de transferencia de cantidad de movimiento* por flujo viscoso

[Intertramp S.L., 2003]. El proceso puede ser catalogado en tres tipos de sedimentación:

- **Sedimentación Discreta.** Ocurre cuando la partícula mantiene su individualidad y no presenta variaciones de forma, tamaño o densidad durante el proceso de sedimentación.
- **Sedimentación Floculenta.** Se presenta cuando las partículas tienden a aglomerarse durante el periodo de resedimentación, ocurriendo cambios en su gravedad específica y en la tasa de sedimentación.
- **Sedimentación Másica.** Sucede cuando las partículas aglomeradas tienden a constituir una estructura entrelazada, sedimentando como una masa, mostrando claramente la interfase entre la zona clarificada y la zona de sedimentación.

Ejemplificando cada caso, la sedimentación discreta ocurre en presencia de arenillas y materiales similares; la sedimentación floculenta ocurre en presencia de materiales suspendidos orgánicos e inorgánicos (sedimentación primaria) y la sedimentación másica puede describirse como la sedimentación con concentrados logrados en los procesos de precipitación química y de oxidación biológica (sedimentación secundaria).

Para obtener información sobre la cual se pueda llevar a cabo el dimensionamiento básico de un sedimentador en el que ocurre la sedimentación floculenta se sugiere llevar a cabo estudios en una columna de sedimentación. Se recomienda que esta columna tenga una altura mínima de 1.8 m (6ft) y un diámetro interior de 14 cm (5 ½ in), con al menos tres puertos para la toma de muestras a diferentes profundidades tal y como se muestra en la fig 2.6.

La velocidad de sedimentación de las partículas floculentas se incrementa a medida que tiene mayor oportunidad de interactuar. Este incremento en la velocidad es el resultado de un incremento en la masa en función del tiempo y de

variación en su densidad. Analizar estas variantes con un modelo matemático no es posible, es por eso que se utiliza este modelo experimental para evaluar las características de sedimentación de las partículas (Fundamentos teóricos y experimentales de solubilidad, 2003).

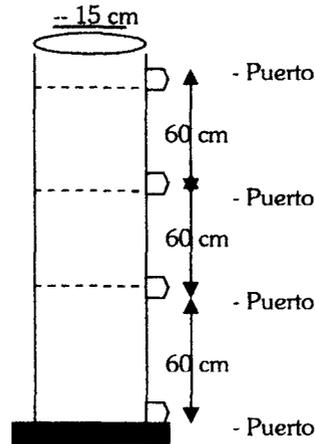
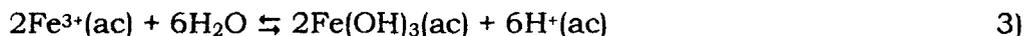


Figura 2.6.- Esquema típico de una columna de sedimentación

2.4.4 REMOCIÓN DE HIERRO

El hierro existe como férrico (+3) o ferroso (+2). La presencia del ferroso es menos probable ya que en condiciones abiertas a la atmósfera se oxida a férrico. El férrico precipita como hidróxido o, más en general, como jarosita (con algún otro catión, que puede ser desde aluminio hasta amonio) a pH neutro. Sin embargo, a pH muy alto (alcalino) el férrico puede solubilizarse gracias a la formación del $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ como complejo. El sistema típico de remoción de hierro consiste en llevar todo el hierro a estado férrico y precipitarlo a pH 7.

Las reacciones de neutralización – precipitación que se llevan a cabo en el sistema de estudio son las enumeradas en las ecuaciones de 1 a 3.



En la ecuación 3 se observa la producción/liberación de iones hidronio, que dada su calidad ácida ocasiona una baja del pH final (ecuación 1).

Efecto salino

Es un factor que puede hacer equivocado un cálculo de solubilidad. La solubilidad de una sal aumenta por la adición de otro electrolito a la solución, esto mediante la creación de una atmósfera iónica que retiene más firmemente a los iones iniciales, y los hace menos aptos para la formación de la sal original ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, en este caso). [Mortimer, 1983].

La hidrólisis del hierro también puede representarse como se indica en la ecuación 4, a partir de la cual es posible determinar el pH final de la solución.



$$K_{ps} = (\text{Fe}^{3+}) (\text{OH}^-)^3 \quad 5)$$

$$[\text{OH}^-] = \left[\frac{K_{ps}}{Fe^{+3}} \right]^{1/3} \quad 6)$$

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

3.1 DISEÑO CONCEPTUAL DEL SISTEMA

Este trabajo tiene sus fundamentos en una tesis anterior [López S, 2001], en la cual se describe la reutilización de ácido clorhídrico regenerado mediante difusión diálisis, funcionando como un sistema continuo sin alterar las condiciones del baño original de decapado. Sin embargo resulta indispensable minimizar el consumo de agua en el proceso ya modificado, que se utiliza como solvente, para de este modo mejorar la ecoeficiencia global del sistema. Como tratamiento para el agua residual generada, es apropiado utilizar un sistema de neutralización/sedimentación por las particulares ya explicadas en el capítulo anterior.

Una vez que se ha concebido el tipo de operaciones que deben realizarse para lograr el objetivo, el siguiente paso es diseñar y construir un equipo a nivel laboratorio. Para desarrollar este trabajo se reproduce la investigación de López cambiando el equipo por uno nuevo, respetando las dimensiones del original. Para la segunda etapa se diseña y construye un tanque neutralizador/sedimentador, mediante el cual es posible realizar la neutralización y precipitación de la solución metálica mediante el uso de hidróxido de sodio. Finalmente ambos equipos se conectan entre si al sistema de decapado y se realizan experimentos del sistema completo con ambas recirculaciones. La figura 3.1 muestra el diagrama conceptual del sistema cerrado de decapado.

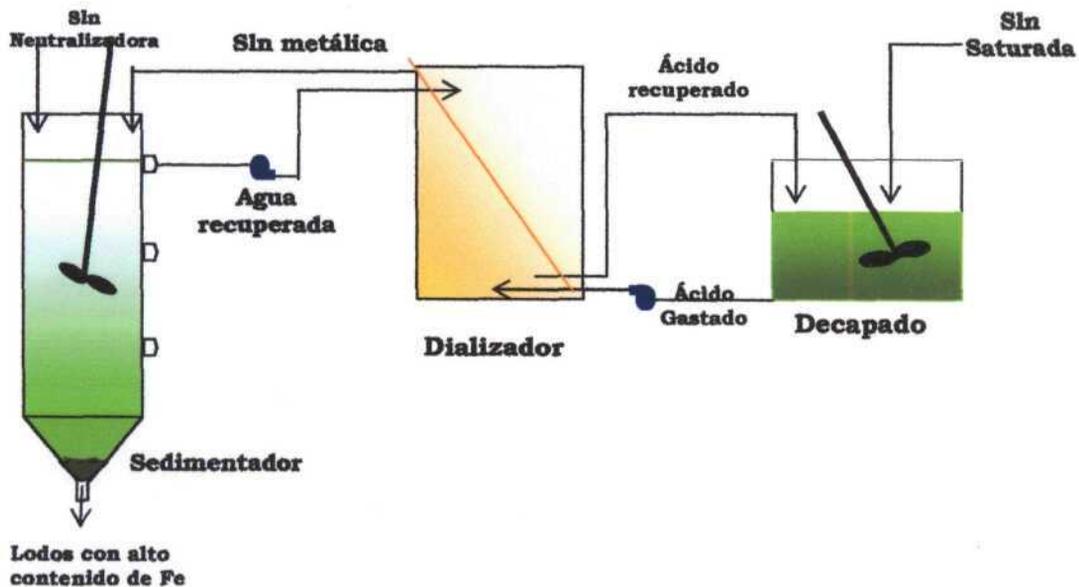


Figura 3.1.- Diagrama conceptual del sistema cerrado de decapado

Para un mejor control de los experimentos es necesario dividir el trabajo en 3 fases:

1. Fase I: Operación Neutralización-Precipitación, para conocer los parámetros de operación idóneos.
2. Fase II: Operación del Dializador, repetición del trabajo de López.
3. Fase III: Integración del Sedimentador al sistema, consiste en unir el equipo de difusión diálisis en continuo al equipo de sedimentación/neutralización.

La descripción detallada de todas las fases involucradas para alcanzar el objetivo del proyecto se presenta a lo largo del presente capítulo.

3.2 DESCRIPCIÓN DE LA CONSTRUCCIÓN DE LOS EQUIPOS

3.2.1 DESCRIPCIÓN DE LA CONSTRUCCIÓN DEL SISTEMA DE DECAPADO

3.2.1.1 Subsistema Hidráulico y de Transferencia

Para la construcción del dializador se utilizó material de PVC, ya que tiene una resistencia química adecuada a todo tipo de ácidos, se utilizaron dos laminas de

PVC de 14" de ancho por 20 ½ " de largo por ½" de espesor, 14 niples de 2" por ¼", 5 "T" de ¼", 5 codos a 90° de ¼", 2 niples de 5" por ¼" y 4 conectores de ¼" tipo espiga.

Para sostener el dializador se diseñó un soporte de acero al carbón con 5 tornillos de canalado, esto para mantener perfectamente presionado el sistema y evitar de esta manera cualquier eventual fuga. En su base cuenta con cuatro tornillos, los cuales abren la posibilidad de nivelar el dializador, cuando esto sea requerido. En la figura 3.2 se muestra el dializador ya montado en su soporte.

Dentro del dializador se encuentran soportes plásticos con perforaciones que distribuyen los flujos de todas las corrientes a través de las membranas, al mismo tiempo que las sujetan. Los soportes son de polipropileno. El equipo tiene dos tipos de soportes, los de entrada y los de salida, en la figura 3.3 se muestra cada uno. El dializador esta constituido de dos soportes de entrada y uno de salida.

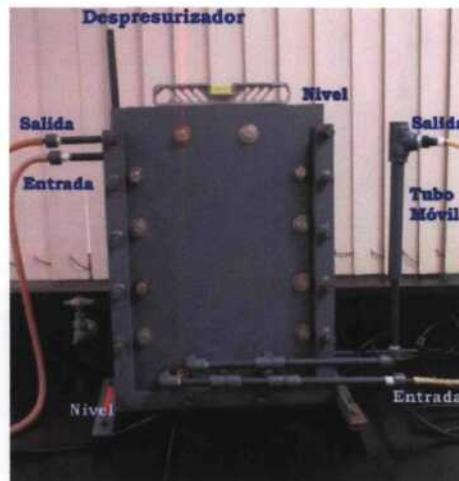


Figura 3.2 Dializador en soporte

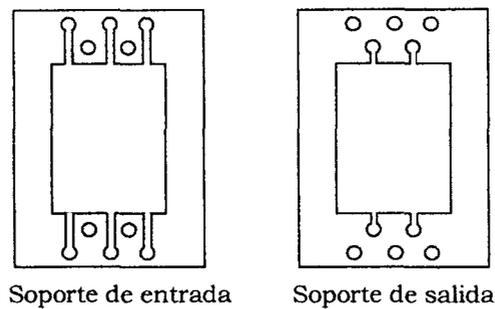


Figura 3.3. Soportes de las membranas

Las placas de PVC, los soportes de las membranas y las membranas están sujetos a través de 12 tornillos de $\frac{1}{4}$ " diámetro por $3 \frac{1}{2}$ " de largo con sus respectivas guasas y arandelas de presión, todos ellos de acero inoxidable 316. El arreglo de los soportes y membranas en el dializador es:

Placa de PVC → soporte de entrada → membrana → soporte de salida → membrana → soporte de entrada → placa de PVC.

Las membranas son de copolimero de poliestireno entrecruzado con divinilbenceno cargadas positivamente, estas membranas tienen las ventajas de ser resistentes a la tensión y compresión sin mostrar fracturas, es mecánicamente dura, posee una alta pureza además de una potencia dieléctrica elevada y puede soportar la acción corrosiva de químicos, agentes oxidantes, aromáticos, etc. Estas membranas necesariamente deben permanecer mojadas, con agua desionizada simplemente o HCl o HNO₃, esto para que no se resequen y se vuelvan quebradizas y dañen. El copolimero de poliestireno se somete a un tratamiento especial que incorpora cargas positivas en su estructura a través de la inserción de grupos amino, es por ello que se denominan membranas aniónicas, pues dejan pasar iones de carga negativa a través de sus poros, las dimensiones de cada membrana es de 30.5 cm de largo por 22.8 cm de ancho y

0.22 cm de espesor, el sistema de difusión diálisis utiliza dos membranas por lo que su área total de transferencia es de 1,390.8 cm².

3.2.1.2 Subsistema de Almacenamiento

Este sistema cuenta básicamente de dos tanques rectangulares de 42 l, con tapa y válvulas de salida al fondo de los mismos. El que simula el tanque de decapado es de polipropileno, mientras que el tanque de agua desionizada es de polietileno de alta densidad. La agitación del tanque de decapado se hace con un agitador que consta de un motor de velocidad variable y una propela de PVC tipo paleta.

Para el almacenamiento de la solución saturada se utiliza un frasco de vidrio de 500 ml, con tapón de plástico de seguridad. Con ello es posible evitar fugas de gases ácidos nocivos para la salud, al mismo tiempo que permite una dosificación muy precisa y constante. La bondad adicional de este tipo de almacenamiento es el poco espacio requerido.

3.2.1.3 Subsistema de Medición

El sistema de medición de flujos a la entrada se integra por dos válvulas de una entrada y dos salidas, dos probetas de 100 ml y así como dos bombas peristálticas reguladas a flujo óptimo [López S, 2001]; para la entrada del agua una de las válvulas es de tres salidas, esto se hace pensando en la integración del sedimentador al sistema, de modo tal que no sea necesario hacer ninguna desconexión que pueda afectar la estabilización del sistema.

Las probetas se usan únicamente cuando se desean medir los flujos de alimentación a la bomba, una vez que se ha controlado el flujo se cierran y abren

las respectivas salidas de las válvulas, de manera que ahora se alimenta directamente del tanque al dializador (sin pasar por la probeta), convirtiendo el sistema en “automático” si el nivel de los tanques lo permite, y haciendo con ello que no sea necesaria la presencia del operador. En la figura 3.4 se puede apreciar el sistema de válvulas a la entrada del agua (a) y del ácido gastado (b).



Figura 3.4 Sistema de válvulas de control de paso
a) Entrada de agua, b) Entrada de ácido Gastado

Las bombas peristálticas utilizadas fueron marca Master Flex modelo 7553-71 para el caso del ácido gastado y modelo 7553-70 para el agua.

En la salida del ácido recuperado se encuentra un tubo móvil, el cual regula la altura a la cual saldrá el ácido. Este tubo proporciona una presión hidrostática sobre el recuperado que se encuentra en su tubo interior y que esta directamente relacionado con la densidad del ácido, la longitud del tubo y la gravedad (ρgh). Este tubo regula la diferencia de presión hidrostática a través de la membrana dentro del sistema. Cuando el tubo se baja, la concentración en el recuperado es menor y el flujo mayor, mientras que el flujo de la solución metálica bajará; si el tubo es deslizado hacia arriba sucederá lo contrario para ambas corrientes (Treviño, 1993).

La salida de solución metálica no tiene ningún dispositivo de control y depende directamente de los flujos de alimentación de ácido gastado y de la altura del tubo móvil. Si aumenta el la entrada de ácido, también lo hará la solución metálica. Las salidas son medidas a través de probetas graduadas de 1 l por espacio de 1 hora, esto para que no afecte el flujo intermitente.

Para el sistema en continuo del decapado es necesario agregar una solución saturada, sin embargo es imperante que se lleve una adecuada medición de ésta, para poder mantener constante el volumen del tanque así como las concentraciones dentro del mismo. Para agregarla de manera segura se utiliza un equipo de venoclisis (muestra resistencia adecuada) el cual va conectado al frasco de alimentación. Estos equipos cuentan con una válvula reguladora que permite abastecer sólo la cantidad requerida, además de tener una cápsula transparente en la que es posible observar si hay o no alimentación y a que velocidad de goteo se encuentra. De esta manera se miden los flujos de salida con ayuda de un cronómetro y una probeta de 25 ml (el flujo es muy pequeño), para cuantificar el volumen agregado al tanque de decapado. En la figura 3.5 puede apreciarse mejor el sistema de dosificación de la solución saturada, y en la 3.6 el sistema completo.



Figura 3.5. Sistema de dosificación de la Solución Saturada



Figura 3.6. Sistema de difusión diálisis.

3.2.2 DESCRIPCIÓN DE LA CONSTRUCCIÓN DEL SEDIMENTADOR

Para la construcción de este tanque se utiliza un tubo de PVC, por su resistencia química, de 12.6" de radio, 34.45" de largo por 0.2" de espesor. El tanque tiene 3 válvulas de $\frac{1}{2}$ " equidistantes a lo largo del tanque y una al final del cono, por donde se pretende realizar la descarga de lodos. Para sostener el sedimentador se utiliza un soporte de acero al carbón de una altura de 34.4"; tiene además orificios para instalar el agitador y el contenedor de sosa. En la figura 3.7. se puede observar el sedimentador montado en su base.

La agitación del sistema se hace con un agitador que consta de un motor de velocidad variable y una propela de PVC tipo paleta. La propela es de PVC de $\frac{1}{2}$ " de diámetro y 27.55" de largo; es mejor que el agitador sea de paletas múltiples puesto que la longitud del tanque a ser agitado es mucho mayor que el diámetro de este, se puede optar por 3 aspas también de PVC, pero de $\frac{3}{4}$ ".



Figura 3.7. *Sedimentador sobre base*

3.2.2.1 Subsistema de Almacenamiento

Puesto que a lo largo de toda la fase experimental se utiliza solución neutralizadora, es necesario contar con un tanque de almacenamiento para la sosa. Este es un cilindro de 20 l de capacidad, con tapa (evita contaminación de la solución y emisión de vapores de la misma) y cuenta con una válvula que hace más fácil el abastecimiento de la solución.

Para el almacenamiento de la solución neutralizadora se utiliza un frasco de vidrio de 500 ml, con tapón de plástico de seguridad. Con ello es posible evitar fugas de vapores nocivos para la salud, al mismo tiempo que permite una dosificación muy precisa y constante. Este recipiente se utiliza hasta la fase tres, y se adapta a la base del sedimentador, ya que esta cuenta con orificios diseñados para introducir un soporte de acero al carbón.

Para la descarga de los lodos generados por la sedimentación se utiliza una garrafa de 19 l de capacidad y con su identificación correspondiente. Esto se

hace con la finalidad de que no se derramen los lodos y puedan ser manejados adecuadamente y sin riesgos.

3.2.2.2 Subsistema de Medición

Al realizar las pruebas de sedimentación, las mediciones de sosa se hacen utilizando probetas graduadas de 1 l al principio, y de 50 ml cerca del punto de equilibrio (se requiere más cuidado ya que adiciones pequeñas producen severos cambios).

Cuando se integra el sedimentador al sistema continuo de decajado, se hacen reducciones a la válvula de salida del sedimentador de modo tal que sea posible conectarlo a las válvulas de paso ya explicadas en la sección 3.2.1.3, sin tener que hacer ninguna desconexión que pueda afectar la estabilización del sistema. Una correcta instalación permite la misma alimentación al dializador y al mismo tiempo hace posible que esporádicamente se compruebe el flujo alimentado y/o se tome muestra para analizar, a través de la probeta graduada. Para mantener el sistema en continuo es preponderante agregar la cantidad de sosa necesaria para neutralizar el flujo que va llegando de solución metálica. Puesto que las cantidades de neutralizante agregado deben ser exactas, para no rebasar el pH óptimo, se utiliza un equipo de venocllisis (muestra resistencia adecuada) el cual va conectado al frasco de alimentación. Como ya se explico en la sección 3.2.1.3 estos equipos poseen bondades suficientes para hacer una dosificación precisa. En la figura 3.8 se puede ver el tanque sedimentador ya con las conexiones al sistema de decajado en continuo y el sistema de dosificación de la solución neutralizadora.



Figura 3.8. Sedimentador integrado al sistema de decapado en continuo

3.3 DISEÑO DE INVESTIGACIÓN

3.3.1 VARIABLES DE CONTROL

Para evaluar el desempeño de los equipos es necesario mantener controlados algunos parámetros durante la operación de ambos sistemas (dializador y sedimentador). En la tabla 3.1 se han tratado de sintetizar todas las variables a controlar en los sistemas.

Tabla 3.1. Variables de control

Corriente	Variable a Medir			Flujo	Volumen
	Concentración de HCl (N)	Concentración de Fe (C)	Concentración NaOH		
Ácido Gastado	x	x		x	
Agua Desionizada				x	
Ácido Recuperado	x	x		x	
Solución Metálica	x	x		x	
Tanque de Decapado	x	x			x
Solución Saturada	x	x		x	
Sedimentador	x	x			x
Solución Neutralizadora			x	x	
Agua Recuperada	x	x		x	
Lodos de Descarga	x	x		x	

En la sección anterior se describió la medición de flujos de todas las corrientes. Las concentraciones de las diferentes soluciones pueden ser medidas mediante técnicas de volumetría comunes, en el anexo 1 se explican detalladamente los análisis y preparación de soluciones requeridas.

La solución de ácido gastado se prepara con ácido clorhídrico grado reactivo y rebabas de hierro, obtenidas del decapado mecánico o limpieza de piezas a galvanizar. El hierro se disuelve con dos partes de ácido clorhídrico concentrado por una de agua desionizada aproximadamente, una vez disuelto se filtra para que no lleve sólidos que puedan obstruir las membranas y por ende afectar la difusión diálisis.

En el anexo 2 se describe un análisis de incertidumbre minucioso para todas las fases involucradas en el proceso.

3.3.2 FASE I: OPERACIÓN NEUTRALIZACIÓN-PRECIPITACIÓN

Tomando en cuenta los valores especificados en la tabla 3.2 para la solución metálica, se preparan soluciones con esas características para realizar las pruebas de neutralización y precipitación, bajo condiciones que fuesen lo mas cercanas a las condiciones obtenidas en el sistema de difusión diálisis - decapado.

Tabla 3.2 Datos de operación y resultados óptimos (López S., 2001)

<i>Corriente</i>	Q (ml/min m ²)	Q (ml/min)	N (N)	N (g/ml)	C (g/ml)
Ácido Gastado	61	8.48	2.203	0.0793	0.00630
Agua	46.7	6.50	0.000	0	0.00000
Ácido Recuperado	56.8	7.90	1.933	0.06958	0.00170
Solución Metálica	50.3	7.00	0.718	0.02585	0.00626

Donde: Q: Flujo de cualquier corriente; N: Concentración de HCl en cualquier corriente;
C: Concentración de hierro en cualquier corriente.

En esta parte es necesario encontrar la relación entre concentraciones de ácido y base, para este caso la base elegida es NaOH, que de acuerdo a la tabla 2.1

proporciona más bondades. En el anexo 3 se explican detalladamente los pasos necesarios para realizar una buena neutralización y los cálculos requeridos.

3.3.2.1 Identificación del pH de trabajo

Como primer paso se realiza una serie de curvas teóricas para predecir el comportamiento de la solución neutralizada (solución metálica) y las cantidades de neutralizante (NaOH) necesario para el pH requerido (pH 7); una vez conocidos esos valores se hace una serie de pruebas a nivel probeta de neutralización – precipitación. Con estos datos es posible generar una curva comparativa de pH vs % de remoción de Fe. Este ensayo debe realizarse con probetas de 100 ml y 1 l, para ver el comportamiento conforme se va escalando.

Se caracteriza el agua recuperada, utilizando las técnicas explicadas en la sección 3.3.1. Por otra parte se cuantifica la cantidad de clarificado y lodos generados para cada caso.

3.3.2.2 Comportamiento del prototipo

Una vez que se tiene información suficiente para determinar las mejores condiciones de operación del sedimentador, se escala todo esto al prototipo. En esta ocasión se ensayan los tres niveles o salidas con que cuenta el equipo, esto se hace para determinar el nivel al cual el % de remoción de Fe aumenta al tiempo que la cantidad de lodos no aumenta. Es importante hacer notar que se monitorean diversos parámetros en cada nivel, como tiempo de retención, ml de NaOH agregados, % en volumen recuperado, pH final.

3.3.3 FASE II: OPERACIÓN DEL DIALIZADOR

Como se ha comentado en apartados anteriores, esta investigación se basa en un trabajo anterior y por lo tanto se opera bajo los parámetros especificados en la tesis “Diseño y construcción de un sistema continuo de reciclamiento de ácido clorhídrico para decapado mediante difusión diálisis” [López S., 2001]. En la tabla 3.2 se presentan los datos de operación y resultados óptimos.

Una vez armado el equipo considerando todas las indicaciones dadas anteriormente, es indispensable hacer una prueba de hermeticidad, esta se hace con agua desionizada, de este modo es posible detectar las fugas y repararlas. Esta prueba lleva solo unos minutos, tiempo suficiente para que el agua recorra las membranas y salga del equipo.

3.3.3.1 Estabilización del Equipo

Mientras se hace la corrida con agua, se pueden medir los flujos de entrada, en esta parte es necesario jugar con las velocidades de succión de las bombas hasta obtener los flujos requeridos a la entrada. Una vez que se tiene lo anterior es preciso hacer una corrida con ácido limpio (HCl) 2.2 N y agua desionizada. Esto se hace para comprobar que las membranas funcionan en condiciones óptimas, esto es que no se encuentren rotas, corrugadas, dobladas, etc. Este tipo de problemas se detectan fácilmente cuando la concentración de ácido en el ácido recuperado es baja, lo que indica una mala difusión y en cuyo caso es necesario desarmar y verificar el correcto acomodo de membranas, antes de hacerlo es bueno considerar otro tipo de problemas y considerar el tiempo que toma al ácido pasar por todo el equipo.

El control de los flujos de salida se realiza mediante cambios en la altura del tubo móvil, cuyo principio fue explicado en la sección 3.2.1.3; es fundamental que se localice la altura óptima para las condiciones particulares de trabajo, ya que de esto dependen las altas o bajas eficiencias arrojadas por el equipo. Una vez que se ha comprobado el buen funcionamiento del sistema se trabaja con el ácido gastado, con las especificaciones de la tabla 3.2.

Para que el sistema trabaje de manera adecuada es imperante que se estabilice, esto significa que el equipo no muestre variaciones en las concentraciones, de las corrientes de salida, con el paso del tiempo. Durante 18 días se toman muestras de manera continua analizando hierro y ácido clorhídrico de acuerdo a las técnicas del anexo 1. En cada muestreo se lleva a cabo un balance de materia para el hierro y ácido para posteriormente calcular los porcentajes de recuperación de ácido clorhídrico y remoción de hierro bajo el procedimiento expuesto por Sandra López.

3.3.3.2 Recirculación del ácido recuperado al tanque de decapado

Habiendo estabilizado el dializador se procede a reciclar la corriente de ácido clorhídrico recuperado del dializador en el tanque de decapado (ácido gastado). Para mantener la concentración de hierro y ácido constantes en el tanque se adiciona en forma constante con ayuda de un dosificador por gravedad, una solución saturada (ácido clorhídrico y hierro), las concentraciones de esta solución son establecidas mediante los balances de materia y volumétricos.

En el anexo 4 se encuentran las ecuaciones empleadas para realizar los balances en el dializador, así como las necesarias para obtener los porcentajes de recuperación y rechazo.

3.3.4 FASE III: INTEGRACIÓN DEL SEDIMENTADOR AL SISTEMA

Una vez que el sistema decapado-diálisis-decapado se encuentra en estado estable (las corrientes de salida mantienen las mismas concentraciones con el paso del tiempo), es momento de anexar el tanque sedimentador e iniciar el reciclamiento del agua neutralizada como solvente para el sistema de diálisis. La calidad del agua se analizó bajo los mismos procedimientos mencionados anteriormente.

El neutralizador/sedimentador tiene una alimentación y dos salidas; entra NaOH en volumen equivalente al flujo y concentración de ácido que contiene la solución metálica (monitoreo de pH 7) que esta entrando al sistema. Sale agua clarificada, que entra a la diálisis y sale un cierto volumen de lodos, el cual es calculado con un balance volumétrico del sistema, esto con el fin de mantener el nivel del tanque constante. El sistema global se aprecia en la Figura 3.8.

Se hacen muestreos y análisis periódicos durante la corrida, de manera tal que se pueda llevar registro adecuado del comportamiento del sistema en conjunto. Las variables a controlar y sus parámetros son los de la tabla 3.1, los puntos de muestreo elegidos son:

1. Salida del ácido recuperado
2. Salida de la solución metálica
3. Solución en el tanque de decapado
4. Solución en el neutralizador/sedimentador
5. Salida del agua recuperada
6. Lodos generados por el sistema

Los balances de ácido clorhídrico y hierro deben hacerse en cada monitoreo y éstos deben ser constantes.

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS DE RESULTADOS

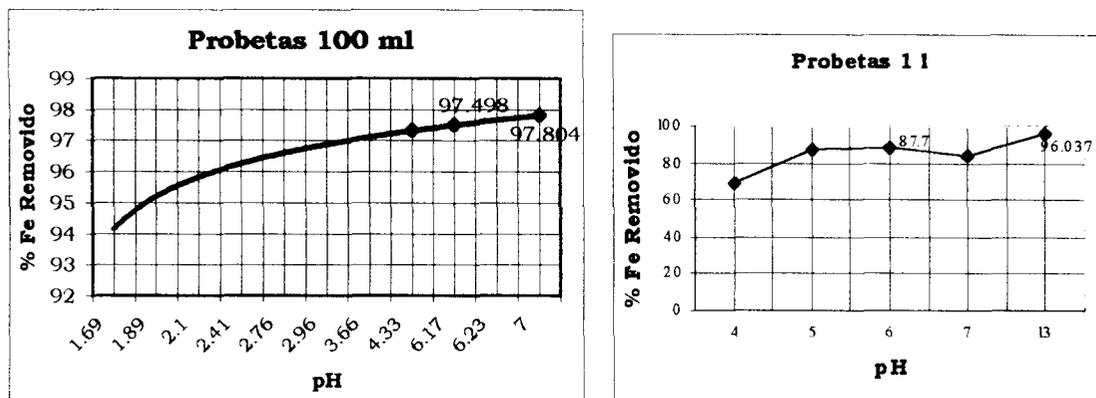
4.1 FASE I: OPERACIÓN NEUTRALIZACIÓN- PRECIPITACIÓN

Partiendo de la tabla 3.2 y de las condiciones ya especificadas en trabajos anteriores se procede a la reproducción de los experimentos tal cual son descritos por su autora. Obviamente llegar exactamente a los mismos resultados no es técnicamente factible, dado que las condiciones de operación son diferentes, iniciando con el equipo, el cual es de fabricación semindustrial, no así el equipo anteriormente usado.

Apegada a esos resultados, los valores ahí plasmados se toman como verdaderos para las condiciones de trabajo actuales y se inicia con la determinación de los parámetros idóneos para la sedimentación.

4.1.1 IDENTIFICACIÓN DEL pH DE TRABAJO

Las pruebas de probeta permitieron obtener información relevante acerca del comportamiento fisicoquímico de la solución tratada. Las pruebas en probetas de 100 ml y arrojaron los resultados mostrados en la figura 4.1 (a), en la figura 4.1 (b) se describe lo sucedido para las probetas de 1 l. El comportamiento en estas pruebas es bastante favorecedor, ya que las eficiencias son bastante altas y las diferencias entre ellas muy pequeñas. Es importante notar que pequeñas adiciones, una vez que se está cerca del equilibrio, conllevan a pronunciados cambios de pH, razón por la cual se prevé una medición exacta de los volúmenes adicionados.



a)

b)

Figura 4.1 %Fe Removido vs pH
a) probetas de 100 mls, b) probetas de 1 l

La curva comparativa de % de Fe removido vs pH es de suma importancia a la hora de elegir el pH de trabajo. Es importante hacer notar que el pH de trabajo deberá escogerse en función de la siguiente restricción:

- La solución final deberá ser neutra o ácida, puesto que una solución básica reduciría la eficiencia del dializador (neutralizaría el ácido que se pretende recuperar).

Con lo anterior en mente, se compara y escoge aquel valor de pH que conlleve un % de Fe removido aceptablemente alto, a la vez que la cantidad de lodos generados sea mínima.

Tabla 4.1. *Relación de porcentajes, de acuerdo al pH*

pH final	% de Fe Removido	% Lodos Generados
4	50.06	N.D
5	68.29	N.D
6	83.35	21.4
7	87.71	24.56
13	96.04	37.42

*% en volumen, * ND: No Detectado

El pH de trabajo resulto ser el 6 ya que proporciona las mejores eficiencias, tanto en remoción de Fe como en recuperación de agua y producción de lodos, en la tabla 4.1 se puede apreciar más fácilmente lo anterior. La calidad del agua recuperada, medida en escala de colores, resulta ser también mejor a pH de 6, vea la figura 4.2 para hacer la comparación de colores y tipo de sedimentación. Es necesario recordar que esta reacción involucra una disminución de pH (1 unidad en este caso), por lo cual pH 6 debe entenderse como pH final. Para mayor información vea la sección 2.4.4.

La agitación constituye un efecto importante en la precipitación y por ende en la calidad y cantidad del agua recuperada. Cuando se lleva acabo una mala o nula agitación el efecto más notorio y perjudicial es la estratificación en zonas ácidas y básicas.

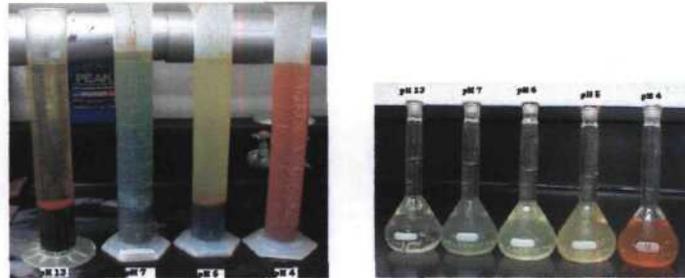


Figura 4.2 Precipitación de Fe y calidad del agua a diferentes pH's

4.1.2 COMPORTAMIENTO DEL PROTOTIPO

Después de las pruebas preliminares, el siguiente paso consiste en encontrar el nivel óptimo en el sedimentador para recuperar el agua. Para lograrlo se realizan pruebas en cada uno de los niveles y se miden cantidades de Fe y HCl presentes, así como la calidad en color del agua recuperada, ya que este elemento influye en la confianza del usuario final.

De esta manera a partir de este momento se conocerá cada salida por nivel 1 (N1), nivel 2 (N2) y nivel 3 (N3) y como salida (N4), acorde con la figura 3.7.

Para los tres niveles las pruebas se realizan de igual manera, se monitorean y controlaron las mismas variables, pH, agitación, color del agua recuperada y concentraciones de Fe y HCl a través del tiempo. Estas últimas se utilizan para calcular los porcentajes de remoción y neutralización respectivamente.

Se realizan 4 pruebas en el prototipo, cada una de las cuales conlleva el análisis de los tres niveles. Utilizando diferentes volúmenes de modo tal que cada prueba coincida con el nivel analizado, de este modo al final del día se puede contar con datos de los tres niveles en cada prueba (exceptuando el nivel 1, por el volumen implicado). De esta manera se tienen datos de diferentes volúmenes iniciales de solución metálica y por lo tanto neutralizadora.

En adelante, para las gráficas, el término de % de eficiencia se referirá a los % neutralizados y % removido, de acuerdo a los datos. .

4.1.2.1 Prueba 1

Con un volumen aproximado de 24 l de solución metálica se inicio la prueba, únicamente puede ser monitoreado en nivel 1, por el volumen de solución. Se consideran 4 ½ y 6 hrs para el monitoreo, estos valores se obtienen de las pruebas preliminares, en las cuales un tiempo de 4 hrs fue suficiente para obtener una buena precipitación; se ensayan otros tiempos para obtener las eficiencias correspondientes. En la figura 4.4 se pueden observar las eficiencias de la neutralización y precipitación.

Es notorio el considerable aumento de eficiencia en el poco tiempo transcurrido. Los bajos porcentajes de remoción son, hasta cierto punto, de esperarse, ya que por teoría el nivel más bajo de una columna de sedimentación, obtendrá también las menores eficiencias. El porcentaje de agua recuperada, en volumen, es del 91%, ya que se recuperaron 22 l (24 l iniciales).

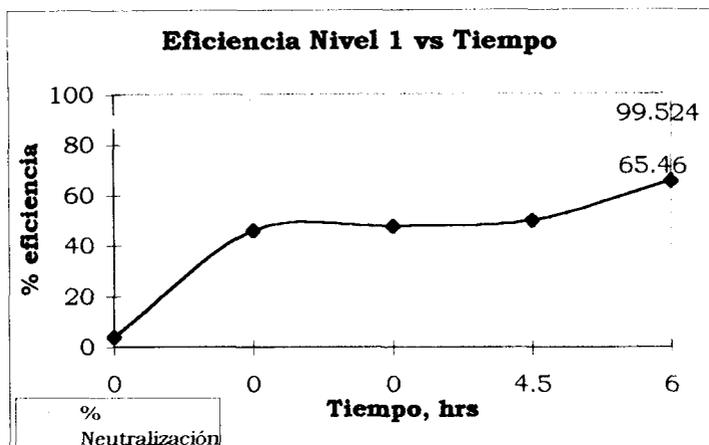


Figura 4.4 Eficiencia vs tiempo, N1

4.1.2.1 Prueba 2

Para esta prueba se utilizan 33 l de solución metálica y es agregada la cantidad necesaria para llevar a pH de 6. El comportamiento en este nivel se considera bueno en todos los aspectos, aunque el % de remoción de Fe no aumenta considerablemente respecto al nivel anterior; la recuperación de agua asciende al 93% respecto al volumen inicial.

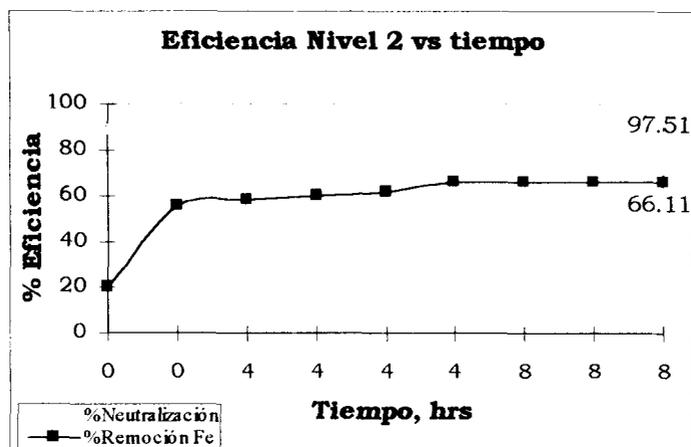


Figura 4.5 Eficiencia vs tiempo, N2

4.1.2.2 Prueba 3

La gráfica de la figura 4.6 muestra mayores eficiencias en el mismo tiempo de residencia de los niveles anteriores. La eficiencia en porcentaje de neutralización y remoción mejora, mientras que la recuperación de agua disminuye y se presenta alrededor del 90 %. De esta manera el tercer nivel aparece como el mejor. En la tabla 4.2 se muestra una comparación adicional, esta se hace tomando los valores de cada nivel y agrupándolos por número de prueba y nivel de monitoreo.

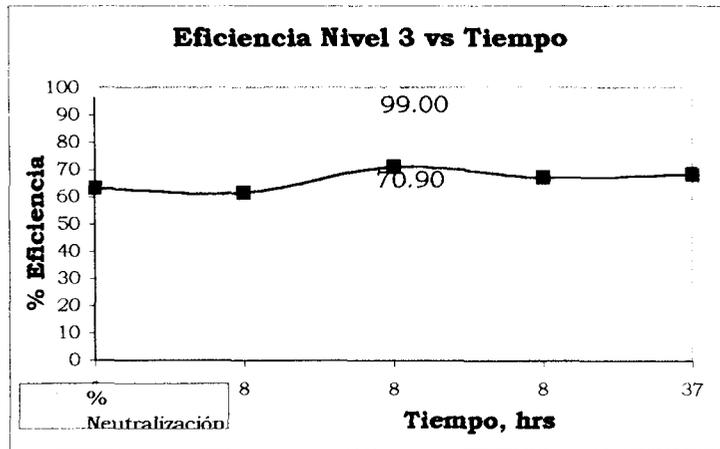


Figura 4.6 Eficiencia vs tiempo, N3

Tabla 4.2 Comparativo de los diversos parámetros de los tres niveles

Nivel	Tiempo (hrs)	N _{HCl} (N)	C _{Fe} (g/ml)	Prueba	% eficiencia HCl	% eficiencia Fe
Nivel 1	4.5	0.03978	0.00343	Prueba 1	94.76	49.77
	6	0.00362	0.00236	Prueba 1	99.52	65.46
	4	0.01100	0.00262	Prueba 2	98.48	59.59
	8	0.01100	0.00220	Prueba 2	98.48	66.11
	12	0.00723	0.00222	Prueba 3	99.00	62.91
	37	0.00362	0.00198	Prueba 3	99.50	67.01
Nivel 2	4	0.01100	0.00247	Prueba 2	98.48	61.82
	8	0.01100	0.00218	Prueba 2	98.48	66.29
	8	0.01808	0.00231	Prueba 3	97.50	61.48
	37	0.01085	0.00192	Prueba 3	98.50	68.03
Nivel 3	4	0.01800	0.00217	Prueba 2	97.51	66.48
	8	0.01800	0.00220	Prueba 2	97.51	66.11
	37	0.01989	0.00181	Prueba 3	97.25	69.88

4.2 FASE II: OPERACIÓN DEL DIALIZADOR

4.2.1 ESTABILIZACIÓN DEL EQUIPO

La estabilización del sistema correspondió a dos y media semanas, en las que se hicieron cambios en altura de salida del ácido recuperado (presión hidrostática de la zona de ácido recuperado) para lograr las eficiencias reportadas en la tabla 3.2. En la figura 4.7 se grafican los porcentajes de recuperación y rechazo a lo largo de 18 días.

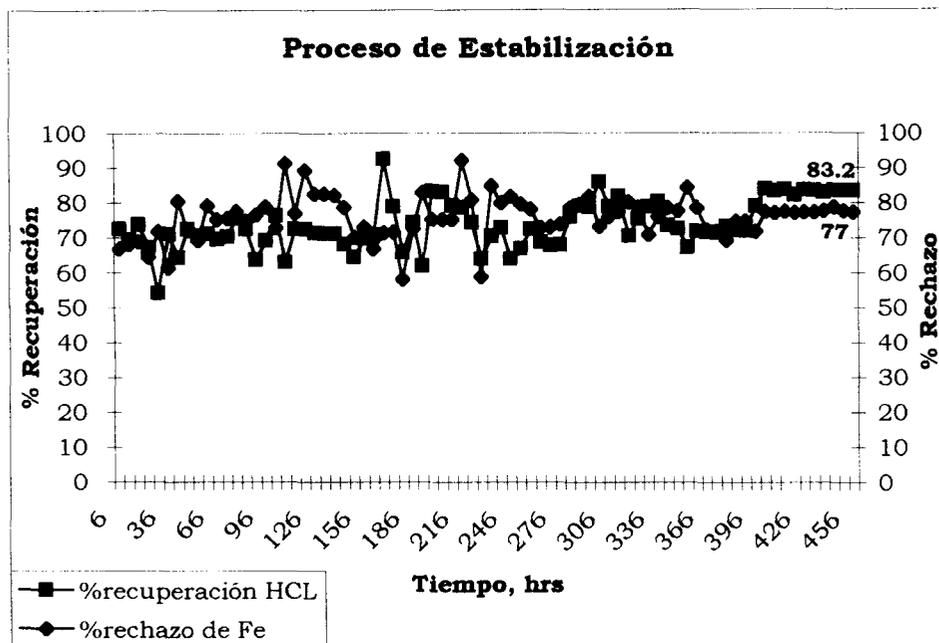


Figura 4.7 Estabilización del equipo de difusión diálisis

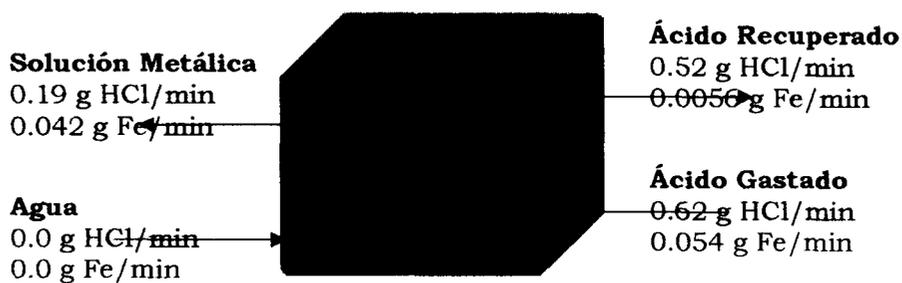


Figura 4.8 Balances de difusión diálisis, estabilización

En la tabla 4.3 se encuentran los valores del dializador estabilizado y que representan un eficiencia del 83.2 y 77 % en la recuperación de HCl y rechazo

de Fe respectivamente. En la figura 4.8 se muestran gráficamente los flujos másicos del sistema de difusión.

Tabla 4.3 Estabilización del equipo de difusión diálisis

Corriente	Q (ml/min m ²)	Q (ml/min)	N (g/ml)	C (g/ml)
Ácido Gastado	60.90	8.47	0.0733	0.0064
Agua	46.95	6.53	0	0
Ácido Recuperado	53.71	7.47	0.0692	0.0008
Solución Metálica	55.08	7.66	0.0255	0.0055

Donde: Q: Flujo de cualquier corriente; N: Concentración de HCl en cualquier corriente;
C: Concentración de Fe en cualquier corriente.

4.2.2 RECIRCULACIÓN DEL ÁCIDO RECUPERADO AL TANQUE DE DECAPADO

Luego de la estabilización del dializador se sigue con el reciclamiento del ácido recuperado dentro del tanque de decapado, manteniendo controladas las variables mencionadas en la sección 3.3.1.

En la figura 4.9 se muestra el diagrama espacial del sistema, con el cual se facilita la ubicación de flujos y concentraciones de Fe y HCl para el sistema decapado-difusión diálisis. En la figura 4.10 se muestra el balance global del sistema. Las concentraciones de la solución saturada son dadas por los balances (tabla 4.3), con ellas es posible mantener el sistema continuo y sin variaciones. Sabiendo que la cantidad máxima de hierro que se puede alimentar al sistema es

de 70 g/día, se trata de cuidar y mantener ese parámetro, puesto que es el valor del proceso comercial [López S, 2001].

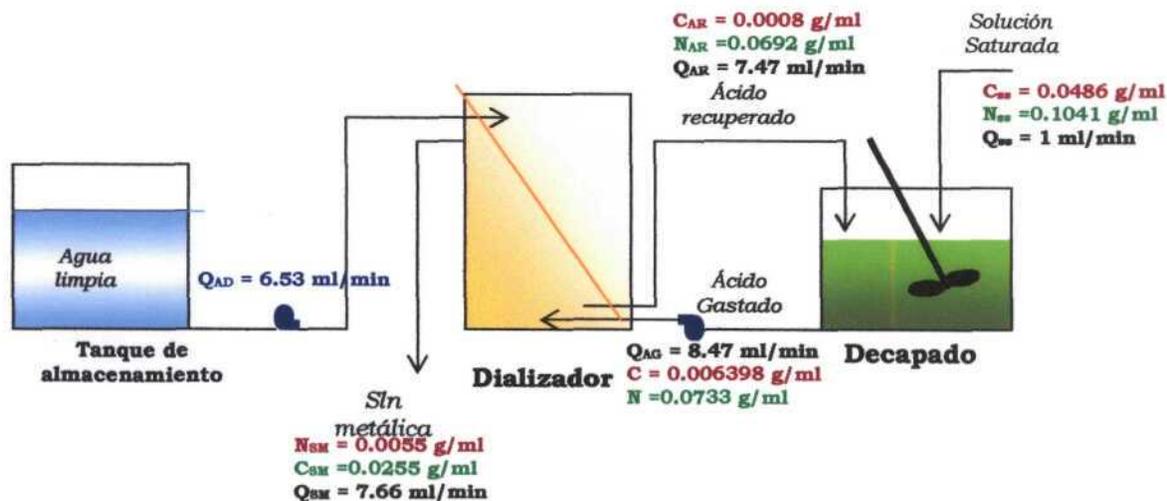


Figura 4.9 Sistema decapado-difusión diálisis

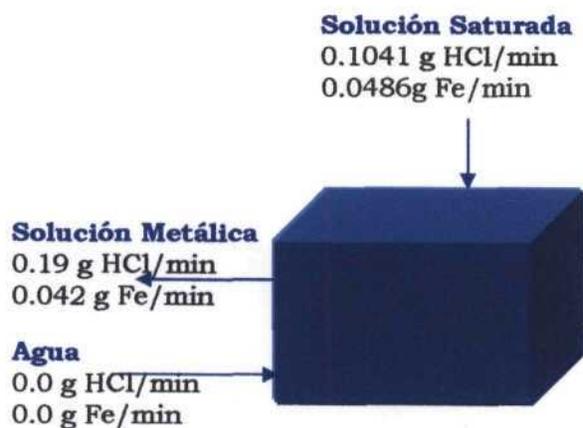


Figura 4.10 Balances del sistema decapado - difusión diálisis

Con los resultados arrojados por el equipo, es posible graficar el comportamientos del tanque de decapado y de la solución metálica a través del tiempo (figura 4.11), en la figura puede verse claramente el momento en que se introduce el ácido recuperado y los cambios que provoca en la concentración de HCl, después de 40 hrs aproximadamente se estabiliza nuevamente el sistema.

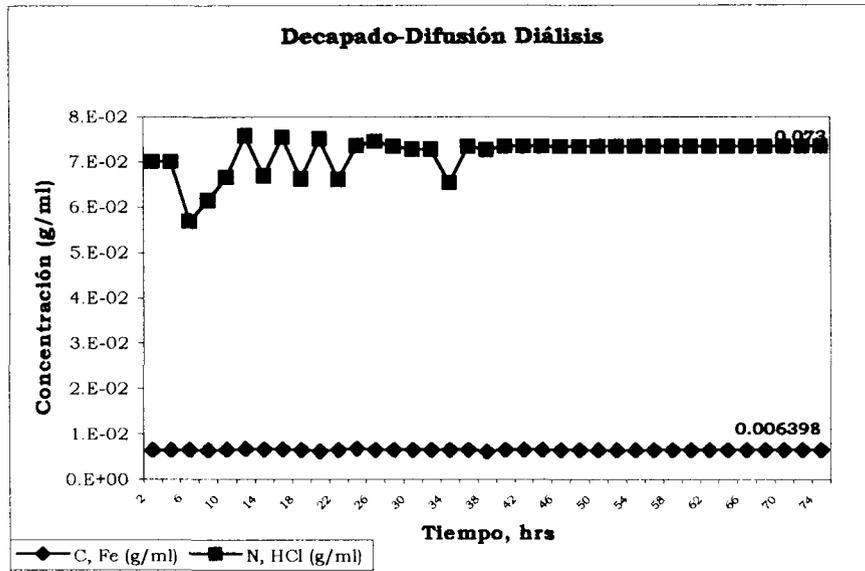


Figura 4.11 Estabilización del equipo de difusión diálisis

En la tabla 4.4 se encuentran las cantidades, en g/día, de ácido clorhídrico e hierro que fueron agregadas y sacadas del sistema de decapado en continuo. En la tabla se 4.5 se comprueban los balances para el tanque de decapado y la solución saturada.

Tabla 4.4 Cantidades agregadas y extraídas del sistema diálisis- decapado

Parámetro	Tanque Decapado	Alimentados	Recuperados	Desecho
	Ác.	Sln	Ác	Sln
	Gastado	Saturada	Recuperado	Metálica
HCl (g/día)	894.03	149.90	744.37	281.28
Fe (g/día)	78.06	69.98	8.61	60.67

Tabla 4.5 Balances del sistema diálisis- decapado

<i>Balance de:</i>	<i>g/día</i>		<i>g/día</i>		<i>g/día</i>	<i>Valor Real</i>	<i>%Error</i>
<i>Tanque de decapado</i>							
HCl	149.90	+	744.37	=	894.27	893.84	0.048617
Fe	69.98	+	8.61	=	78.59	78.04	0.704049
<i>Solución Saturada</i>							
HCl	894.03	-	744.37	=	149.65	149.904	-0.16619
Fe	8.61	+	60.67	=	69.27	69.98	-1.0108

La eficiencia del decapado se define por la relación entre los gramos de ácido clorhídrico necesarios para disolver un gramo de hierro de las piezas a decapar. Para las cantidades establecidas en la tabla 4.4 se tiene:

2.96 g HCl/g Fe decapado

el valor anterior representa la eficiencia del sistema de decapado con operación continua.

El proceso comercial utiliza tanques en serie, pero con el cambio del ácido de lavado, las cantidades utilizadas se muestran en la tabla 4.6.

Tabla 4.6 Cantidades utilizadas en el proceso comercial de decapado

<i>Proceso comercial</i>		
HCl	10000	gal/día
Fe	11	ton/día

Con estos datos se tiene que la eficiencia del sistema por lotes para el proceso comercial es de:

3.49 g HCl/g Fe decapado

4.3 FASE III: INTEGRACIÓN DEL SEDIMENTADOR AL SISTEMA

Con el almacenamiento de parte de la solución metálica de la fase anterior, se generó el primer lote de agua recuperada, misma que puede ser utilizada inmediatamente dentro del sistema de diálisis. El proceso de estabilización en esta etapa presentó grandes cambios en la concentración de hierro, esto debido a la concentración de hierro en el agua proveniente del neutralizador/sedimentador. Se observa en la figura 4.12 como después de 24 hrs de haber introducido el agua reciclada, el sistema vuelve a recuperar su estabilidad.

En la gráfica de la figura 4.12 se encuentra señalado un tiempo en el que se utilizó agua limpia en vez de recuperada, esto debido a los problemas técnicos de la sedimentación, una vez corregidos (10hrs después) se introdujo de nuevo agua recuperada. Sin embargo es alentador el hecho de que el sistema mantuvo la tendencia hacia la estabilidad.

En la figura 4.13 se encuentra el diagrama espacial del sistema continuo total, mismo que describe las características de cada flujo. Para el caso de la solución neutralizadora se calcula en base al volumen que reacciona de ácido por mililitro de sosa, considerando concentración y flujo de esta última. La velocidad de alimentación también depende del volumen que reacciona. En la tabla 4.8 se puede apreciar mejor lo anterior. En la figura 4.14 se detállale balance global del sistema.

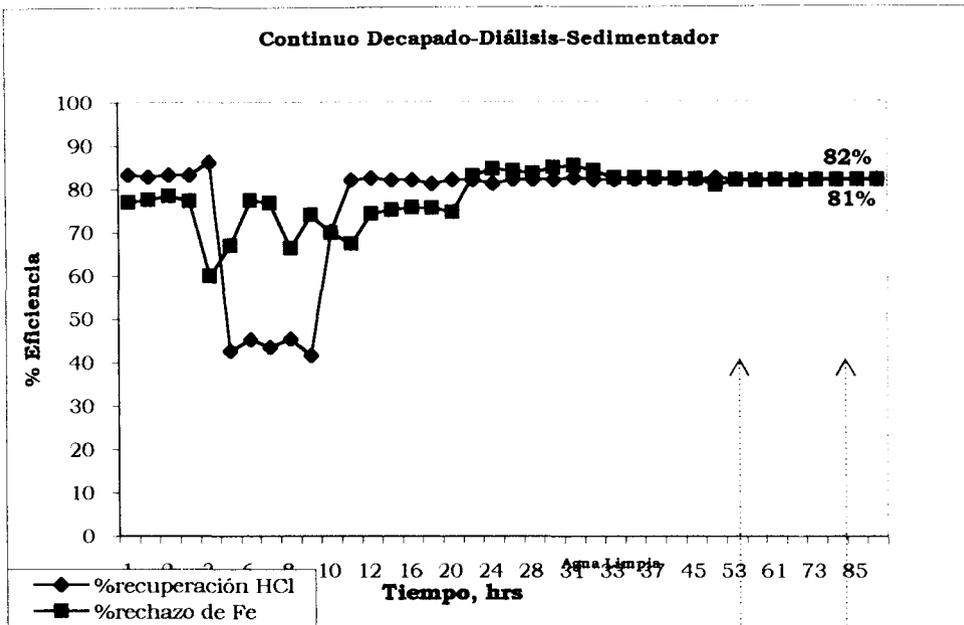


Figura 4.12 Estabilización del sistema decapado-difusión diálisis-sedimentador

Tabla 4.8 Parámetros de Neutralización

Parámetro	Valor	Unidades
C _i HCl	0.7	N
C _i NaOH	4.57	N
V. Reacciona	6.52	ml
V. a neutralizar (HCl)	7.66	ml/min
V. equivalente (NaOH)	1.17	ml/min
# mmol HCl	5.36	mmol
# mmol NaOH	5.36	mmol

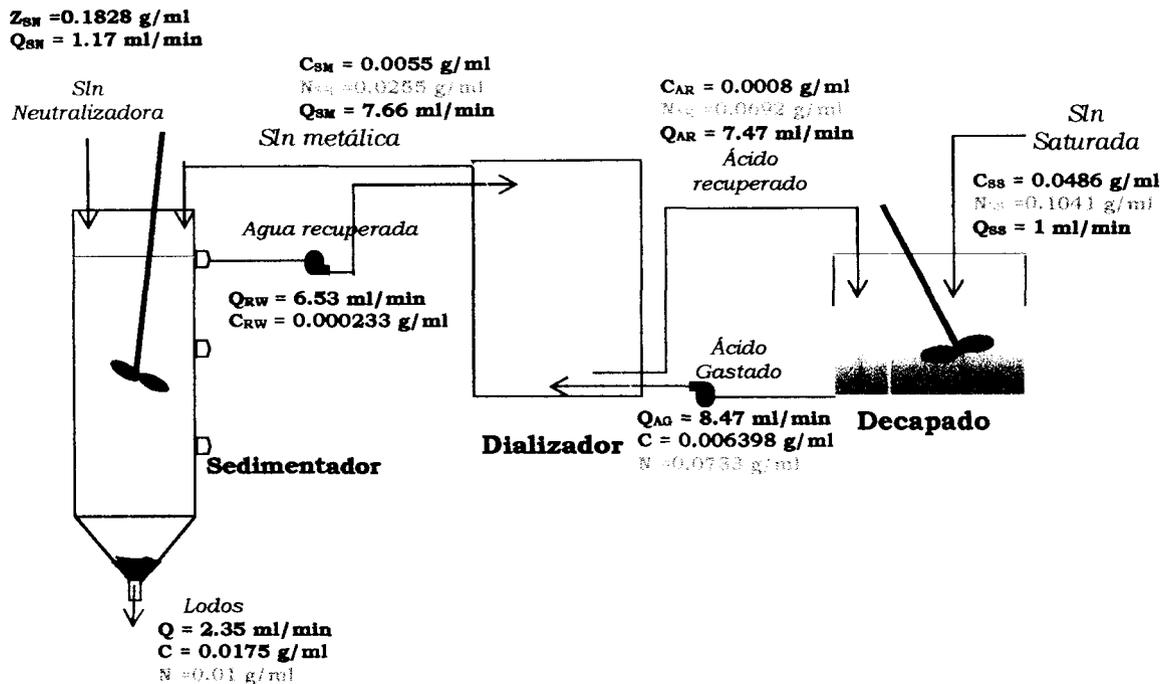


Figura 4.13 Sistema decapado-difusión diálisis-sedimentador

Para la descarga de lodos del sedimentador se utiliza el balance de masa del sedimentador, de manera que el volumen pueda permanecer constante, en la tabla 4.9 se muestran los balances del sedimentador. La falta de cloruros se justifica con la producción de cloruro de sodio que es altamente soluble en agua.

Tabla 4.9 Balances en el sedimentador

Corriente	Q (ml/min)	N HCl (g/min)	C Fe (g/min)	Z (g/min)
<i>Entradas</i>				
Sln Metálica	7.66	0.195	0.0421	
Sln Neutralizadora	1.17	-	-	0.223
Total	8.83	0.195	0.0421	0.223
<i>Salidas</i>				
Agua Recuperada	6.53	-	0.0015	
Lodos a Retirar	2.35	0.01	0.041	
Total	8.88	0.01	0.0425	

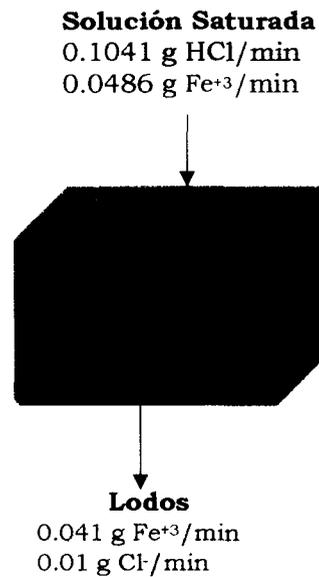


Figura 4.14 *Balances del sistema decapado - difusión diálisis - sedimentador*

El sistema continuo de decapado-diálisis acepta muy bien el agua neutralizada, y no parece mostrar interferencia, puesto que el sistema regresa a estado estable. En la gráfica de la figura 4.15 se observa el comportamiento del tanque de decapado. Se puede observar un ligero aumento en la concentración de hierro; este aumento se debe a las cantidades del mismo que son introducidos en el agua recuperada (para más detalle vea la sección 4.1), aun sin embargo el sistema muestra flexibilidad a este tipo de eventos y reacciona de manera positiva, estabilizándose nuevamente. Es importante advertir que si hubiera variaciones en el tanque de decapado significaría que el dializador no tolera el agua tratada.

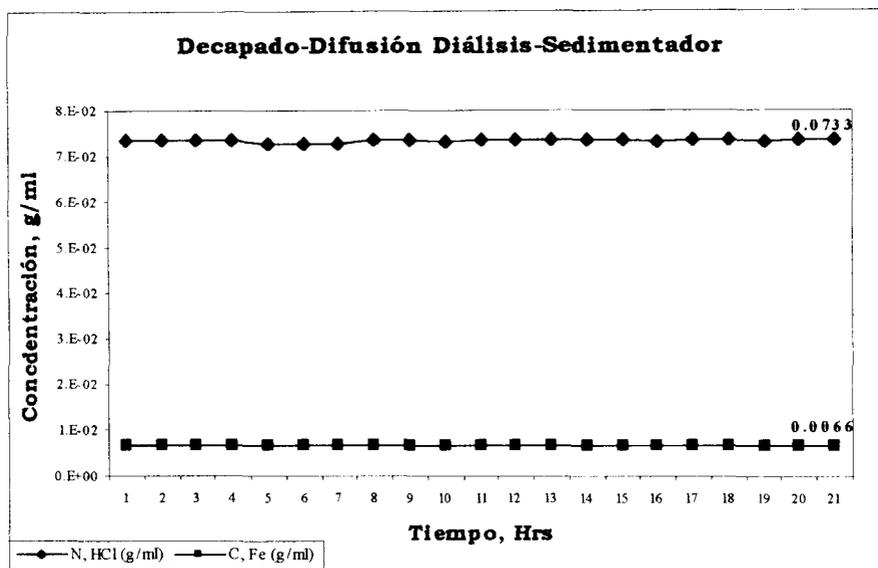


Figura 4.15 Comportamiento de tanque de decapado para el sistema decapado-difusión diálisis-sedimentador

4.4 ANÁLISIS ECONÓMICO DE LAS DIFERENTES ALTERNATIVAS

Se estudian tres alternativas, el proceso comercial, el sistema decapado-difusión diálisis (DDD) y el sistema decapado-difusión diálisis-sedimentador (DDDS). Todo se presenta a través de una serie de tablas.

Se estudian los resultados que se tienen para una industria que decapa diariamente 2500 ton de hierro, del cual el 0.44% es óxido de hierro. Los datos del proceso comercial se presentan en la tabla 4.10.

La eficiencia de ambos procesos se muestra en la tabla 4.11. Los resultados de esta investigación se mencionan como *proceso ecoeficiente*.

Tabla 4.10 Datos del Proceso comercial

Parámetro	Valor	Unidades
Óxidos de Hierro decapado	4.4	kg/Ton
Ácido necesario (HCl)	4	gal/Ton
Confinamiento	5.2	gal/Ton
1 Lote	2500	Ton/día
Óxidos de Hierro decapado	11000	kg/día
Ácido necesario (HCl)	10000	gal/día
Confinamiento	13000	gal/día

Tabla 4.11 Eficiencias Proceso comercial y ecoeficiente

Proceso comercial			Proceso ecoeficiente		
HCl	3.8E+07	g/día	HCl	207	g/día
Fe	1.1E+07	g/día	Fe	69.980	g/día
Eficiencia	3.489	g HCl/g Óxido Fe	Eficiencia	2.96	g HCl/g Óxido Fe

En la tabla 4.12 se compara el proceso comercial con el sistema decapado-difusión diálisis.

Tabla 4.12 Comparación de procesos

Proceso Ana Vs Proceso Comercial			
Parámetro	Ecoeficiente	Comercial	Unidades
Eficiencia	2.96	3.49	g HCl/g Fe
Mejora eff	15.19		%
Por lo tanto los costos:			
costo	0.0031	0.003636	\$/g Fe
1 Lote	11		Ton/día
	11000000		g/día
costo	33922.11	39996	\$/lote
Ahorro	6073.89		\$/lote

En la tabla 4.13 están tabulados los datos de la sedimentación a nivel experimental así como los esperados para el sistema comercial. En esta tabla se indican los costos que el proceso de neutralización/precipitación y los ahorros potenciales que esta brinda.

Tabla 4.13 *Parámetros de Sedimentación*

Parámetro	Valor	Unidades
Consumo de Agua	9.40	l/día
Recuperación de Agua	9.93	l/día
Diferencias	0.52	l/día
Eficiencia	134.37	ml agua/g Fe ml SM/ml agua
SM/Agua	1.17	
NaOH/SM	27.92	g NaOH/l SM
Lodos/NaOH	0.01	l lodos/g NaOH
Costo NaOH	1.06	\$/kg
Costo confinamiento	0.76	\$/l
Parámetros para 1 Lote		
1 Lote	11.00	Ton Fe/día
	11000.00	g Fe/día
Consumo de Agua	1478.07	l agua/día
SM generada	1733.84	l SM/día
NaOH necesario	48.41	kg NaOH/día
Agua Recuperada	1560.46	l RW/día
Lodos Generados	531.92	l lodos/día
Costos generados en		
NaOH	51.16	\$/día
Confinamiento	405.33	\$/día
Lodos		
Ahorros en		
Lodos a Confinar	48678.43	l lodos/día
	37093.79	\$/día

La tabla 4.14 se encuentra una comparación de los consumos de materiales necesarios para los tres procesos.

Tabla 4.14 *Consumo de materiales*

Parámetro	Comercial	DDD	DDDS	Unidades
Ácido Clorhídrico	3441.284	2919.132	2919.132	l HCl/Ton Fe decapado
Agua	-	134.37	24	l H ₂ O/Ton Fe decapado
Hidróxido de Sodio	-	-	4.40	kg NaOH/Ton Fe decapado
Lodos Generados			48.36	l Lodos/Ton Fe decapado
Confinamiento	4473.668	157.62	48.36	l Lodos/Ton Fe decapado

Por último en la tabla 4.15 se muestra una tabla comparativa de costos y ahorros potenciales para los tres casos analizados.

Tabla 4.15 *Costo de materiales*

Parámetro	Comercial	DDD	DDDS	Unidades
Ácido Clorhídrico	39996	33922.11	33922.11	\$/día
Agua	-	14.78	2.64	\$/día
Hidróxido de Sodio	-	-	-51.16	\$/día
Lodos Generados				\$/día
Confinamiento	37499.12368	1321.22	405.33	\$/día
Total	77495.12368	35258.11	34276.28	\$/día
Ahorro potencial		42237.02	43218.84	\$/día

Aunque la reducción en costos es mínima entre el sistema DDD y DDDS (\$981/día), la reducción de material a disponer (contaminante) equivale a 69%, lo cual es una cantidad considerable desde el punto de vista ambiental.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

5.1 FASE I: OPERACIÓN NEUTRALIZACIÓN- PRECIPITACIÓN

Desde la conceptualización de esta fase se supuso que la variable más difícil de controlar sería el pH. Al final de las pruebas se confirmó no sólo que es difícil de controlar, sino que se ve afectado además por las reacciones generadas durante la operación y el pH del ambiente. Cuando se realizaron las pruebas tanto en probeta como en el prototipo se encontró que al llevar la solución a pH de 7, después de unos minutos la solución se encontraba en pH de 6. Esta investigación arrojó que el pH idóneo para este caso particular para las condiciones ya descritas es de 6.

Los parámetros de operación óptimos para el prototipo son: pH de 6, con un tiempo de retención de 8 hrs y descargando el agua recuperada por el nivel 3 (nivel superior). En estas condiciones el % de remoción de hierro es de 70.9, mientras que la neutralización es del 99% mientras que el agua recuperada es el 90% del volumen de solución metálica tratado. Esto implica que por cada 11.30 l/día de solución metálica que entran al sistema de neutralización/precipitación, salen 9.92 l/día, perdiendo únicamente 1.1 l/día del volumen potencialmente recuperable. La cantidad de lodos resultante es 3.38 l/día..

La calidad del agua es excelente, tanto en composición como en color, lo cual brinda confianza para realizar el cambio de agua limpia por el agua recuperada en el sistema de decapado-difusión diálisis.

5.2 FASE II: OPERACIÓN DEL DIALIZADOR

Aunque la investigación anterior reportó un tiempo de tres horas para la estabilización del dializador, para este caso específico la estabilización se llevo a cabo después de 18 días de operación. Los resultados obtenidos (83.2 % recuperación HCl y 77% rechazo Fe) tampoco son los reportados por López, pero si entran dentro del rango reportado por la bibliografía (80-95% para recuperación de ácido y 60-85% para el rechazo de hierro). El desempeño del equipo puede optimizarse con el uso de nuevas membranas para la difusión.

La diferencia entre las eficiencias del sistema en continuo (la presente investigación) y el sistema comercial por lotes, asciende al 15.2%. En materia económica se tiene que el costo de cada kilogramo de hierro decapado es de \$3.97, mientras que para la operación en continuo cada kilogramo de hierro a decapar tiene un costo de \$3.4. Para una industria que decapa 11 Ton Fe/día la disminución potencial de costos es de \$6640 /día en el rubro de gastos por ácido clorhídrico (5.74 m³ de HCl/día ahorrados). No es difícil advertir que hasta este punto el proceso ya es rentable, sin embargo es indispensable señalar que esta operación involucra el gasto de volúmenes considerables de agua (1478 m³/día, proceso comercial). El costo del agua es bajo, sin embargo por los volúmenes involucrados si representa un costo elevado a través del tiempo; además hay que considerar que se busca que el proceso sea ecoeficiente y sustentable, razón por la cual habría que adicionar los costos ambientales que representa el uso indiscriminado del recurso.

5.3 FASE III: INTEGRACIÓN DEL SEDIMENTADOR AL SISTEMA

Se encontraron una serie de problemas al integrar el sedimentador al sistema, el primero fue el fenómeno de la agitación. No es posible mantener una buena agitación para realizar la neutralización de la solución metálica que entra al sistema y seguir teniendo una excelente calidad en el agua recuperada. Una buena neutralización requiere una excelente agitación, mientras que una buena precipitación requiere el reposo y ningún movimiento de la solución. Se trató de

mantener sólo la parte de arriba agitada, que era la zona en donde se llevaba acabo la neutralización, esto afecto directamente la calidad del agua recuperada; aunque las concetraciones de hierro y ácido en el agua recuperada permanecían prácticamente igual que al inicio, la calidad de color se perdió, el agua, casi cristalina al inicio, se tornó amarillenta. Después de aproximadamente 3 horas, la calidad del agua se perdió totalmente. El siguiente cambio se hizo adaptando un tubo de PVC en el que se insertaron las mangueras de alimentación de la solución metálica (al principio del tubo) e hidróxido de sodio (1/3 del tubo), el tubo tenía perforaciones al azar, aumentando el número de estas hacia el final de tubo. El tubo llegaba unos centímetros antes del fondo cónico del tanque sedimentador y se esperaba que las perforaciones ayudaran a alcanzar una mezcla perfecta, que dados los pequeños volúmenes no necesitara de la agitación. Este experimento funcionó por alrededor de 18 hrs, después de las cuales se percibió el cambio en el pH del recuperado, que de 6 bajo a 2. Se infiere que se llevó acabo una estratificación de zonas ácidas y básicas. Se midieron las concentraciones de hierro y ácido en el agua recuperada, se experimentó un aumento en ambos, sin embargo el aumento fue mayor para el ácido, no así para el hierro (50 y 3% respectivamente). Puesto que el objetivo de este trabajo es identificar la factibilidad química y técnica de reciclar la solución metálica del sistema de decapado en continuo, para cumplir este objetivo se optó por continuar el experimento bajo esas condiciones. Se recomienda investigar el cambio que se produciría si se usa un tanque sedimentador de flujo horizontal.

Después de 48 hrs el sistema mostró bastante flexibilidad a aceptar un solvente con trazas de hierro y ácido. El sistema se estabilizó nuevamente 24 hrs después de trabajar con agua recuperada. Es importante destacar el hecho de que las cantidades de hierro y ácido que fueron introducidas en el agua recuperada salen en las corrientes de ácido recuperado y solución metálica respectivamente, esto se demuestra con el aparente aumento del porcentaje de rechazo, que alcanzan el

81 %. La operación adicionada al sistema no implica consumo de agua limpia como solvente para la difusión diálisis, únicamente la requerida para la solución de NaOH.

Es imperante conocer los beneficios potenciales que el proceso aquí estudiado brinda, así como determinar si cumple con los requisitos para considerarlo *ecoeficiente*. La eficiencia indica la cantidad de ácido necesaria por cada gramo de hierro decapado. El proceso comercial precisa de 3.49 g HCl/g Fe decapado, mientras que el proceso modificado requiere 2.96 g HCl/g Fe. Si se considera que se decapan 11 Ton/día de óxidos de hierro, entonces es posible alcanzar un ahorro de 5743 l/día de ácido clorhídrico, que implica un ahorro de \$6073 al día. El sistema modificado si implica un gasto de agua que asciende a 1478.07 l/día, sin embargo es posible recuperar 1560.46 l/día de ellos por lo cual no se involucra gasto adicional de agua limpia y los costos que conlleva.

Para el tratamiento de la solución metálica se necesitan 48.4 kg/día de hidróxido de sodio; el proceso comercial no tiene gastos en este rubro puesto que el ácido gastado es mandado para su confinamiento adecuado, generando un costo más por disposición. Con el cambio de proceso únicamente se mandarían a confinar 531.8 l/día de lodos de precipitación, (49210.35 l HCl/día son enviados actualmente). El costo del hidróxido de sodio es de \$53 diarios los cuales pueden deducirse de los \$52604 ahorrados diariamente por disminución de ácido nuevo y material a confinar.

Este proceso modificado involucra, además de los costos de inversión inicial, sólo ahorros para la empresa que decida tomar esta opción para prevenir la contaminación, dado que después del análisis concienzudo resulta ser contundentemente más afable con el medio ambiente al tiempo que representa un buen ahorro en materia económica.

El proceso en continuo de decapado, reciclado de ácido clorhídrico y agua, tiene las cualidades requeridas para llamarle “proceso ecoeficiente”.

En este estudio se ha comprobado que la protección ambiental y la rentabilidad no son aspectos antagónicos. El ahorro potencial del este sistema decapado-difusión diálisis-sedimentador comprueba que las acciones de prevención pueden ser financiadas con los ahorros que se obtienen de los cambios realizados.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Acid Recovery with Diffusion Dialysis [Página Web].

<http://www.distillation.cc/acid/process.html> [Consultada el 2 de agosto de 2003]

[2] Ayres, G.H. (1987) Análisis Química Cuantitativo. Ed Harla. México.

[3] Centro Mexicano para la Producción más Limpia. [Página Web].

<http://www.cmpl.ipn.mx> [Consultada el 10 de febrero de 2003]

[4] Difusión Diálisis (Acid Recovery). [Página Web].

<http://www.iams.org/P2IRIS/metalfinish/1320-w.htm> [Consultada el 2 de agosto de 2003]

[5] Diffusion Dialysis. [Página Web].

http://www.steuler.de/anlb/reg/hist/diff/e_diff.html [Consultada el 2 de agosto de 2003]

- [6] El agua en la industria [Página Web]
www.upf.es/occ/aiguariu/cast/8net/net/3000e.htm [Consultada el 10 de octubre de 2002]
- [7] EPA, Waste Treatment: Upgrade Finishing Facilities To Reduce Pollution. EPA 625/3-73-002. July 1973.
- [8] ESTCP. Projects. Pollution Prevention. Spent Acid Recovery Using Diffusion Dialysis. [Página Web]
<http://www.estcp.org/projects/pollution/199705o.htm>. [Consultada el 16 de abril de 2000]
- [9] Foro Ambiental, La Ecoeficiencia [Página Web].
<http://www.forumambiental.org/cast/archivos/mesure07.htm> [Consultada el 10 septiembre de 2003]
- [10] Fundamentos teóricos y experimentales de solubilidad. [Página Web].
<http://redquimica.pquim.unam.mx/fisicoquimica/electroquimica/Cequim.htm>
[Consultada el 26 de enero de 2003]
- [11] Galvanizado. [Página Web].
<http://www.egga.com/about2.htm> [Consultada el 30 enero de 2003]
- [12] Geankoplis, C. (1998) Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias. Tercera Edición, Editorial Continental. México.
- [13] Hot Dip Galvanizing for Corrosion Protection of Steel Products [Página Web].
<http://www.galvanizeit.org/publications/pdffiles/HDGCorr2.pdf> [Consultada el 10 de septiembre de 2001].

- [14] Intertramp S.L., Sedimentadotes Lamelaes [Página Web].
http://www.itp-depuracion.com/documentacion/PDF/Articulos/IQ_Lamelas.pdf
[Consultada el 8 de noviembre de 2003].
- [15] Little, R.L. (1980) Recubrimiento de los metales *La tecnología en el trabajo de los Metales.*: Editorial Contienetal. México.
- [16] López A. Sandra (2001) Diseño y Construcción de un Sistema Continuo de Reciclamiento de Ácido Clorhídrico para el Decapado mediante la Difusión Diálisis. ITESM Campus Monterrey. México.
- [17] Masterflex Pumps Catalog. [Página Web].
http://www.barnant.com/masterflex/masterflex_pumps.htm [Consultada el 15 de julio de 2003].
- [18] Microsoft Encarta Enciclopedia (2002) Óxidos de Hierro. CD-R: Microsoft Windows.
- [19] Membranas de intercambio Iónico, Universidad de España. [Página Web]
<http://www.angel.qui.ub.es/curco/Membranas/Membranas.html> [Consultada el 25 de octubre de 2002].
- [20] Mesa Redonda. [Página Web]
http://www.cmpl.mx/Mesa_Redonda.htm [Consultada el 20 de marzo de 2002].
- [21] Metalplate Galvanizing – The Hot Dip Galvanizing Process. [Página Web]
<http://www.metalplate.com/galvanizing/TIS1.HTM>. [Consultada el 26 de junio de 2002].
- [22] Mortimer Ch. E. (1983) Química. Grupo Editorial Iberoamérica. México.

- [23] Nacional Metal Finishing Resorce Center y Difusión Diálisis. [Página Web]
<http://www.nmfrc.org/bluebook/sec481.htm> [Consultada el 30 enero de 2002]
- [24] Orozco, F. (1983) *Análisis Química Cuantitativo*. México: Porrúa.
- [25] Perry, R.H., and C.H. Chilton, Eds (2002) *Chemical Engineers Handbook*, CD-R: McGraw-Hill Companies.
- [26] *Procesos de Galvanización* [Página Web].
<http://biblioteca.itesm.mx/cgi-bin/nav/salta?cual=www:38847> [Consultada el 30 enero de 2003]
- [27] Pure Cycle – Acid Recyclig Systems. [Página Web].
<http://www.purecycle.com/prodfin.html> [Consultada el 28 junio de 2002]
- [28] *Rumbo a la Ecoeficiencia* [Página Web].
http://www.cecodes.org.co/c_rumbo/rumbo1997.htm#top [Consultada el 10 septiembre de 2003]
- [29] Sato, J. et al. (1985) Recovery of Nitric Acid and Hydrofluoric Acid from the Pickling Solution by Diffusion Dialysis Process. *The Metal Finishing Society of Japan*.
- [30] Secretaría del Medio Ambiente Recursos Naturales y Pesca. (1997). *Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente*. México.
- [31] Schmidheiny S. (1992) *Cambiando el Rumbo, Una perspectiva global del empresario para el desarrollo y el medio ambiente México*. Fondo de Cultura Económica. Segunda reimpresión 1996.

[32] Treviño, B. (1993) Diffusion Dialysis of Sulfuric and Nitric Acids. Dissertation. University of Rhode Island. Estados Unidos.

[33] Watty, M. (1982) Química Analítica. México: Editorial Alhambra.

[34] Wesseling, J.A. y Krishna, R. (1991). Membrane Processes. *Mass Transfer*. Ellis Horwood Series in Chemical Engineering. Estados Unidos de Norteamérica.

ANEXOS

ANEXO 1: TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS

[AIRES G. 1987]

A1.1 DETERMINACIÓN DE HIERRO EN UNA SOLUCIÓN

A1.1.1 Instrumental

Balanza analítica

Pesafiltros

Vasos de precipitados

Vidrio de reloj

Matraces Erlenmeyer

Soporte universal

Pipetas volumétricas de 10 y 25 ml	Pizeta con agua desionizada
Filtro de lana de vidrio	Probetas
Bureta graduada de 50ml	Matraz aforado de un litro
Embudo	Agitador de vidrio
Parrilla de calentamiento	Gotero

A1.1.2 Reactivos

Cloruro mercúrico	Oxalato de sodio
Cloruro estañoso	Permanganato de potasio
Ácido fosfórico	Estaño metálico en granallas
Sulfato de manganeso tetrahidratado	Ácido clorhídrico
Ácido sulfúrico	Agua desionizada

A1.1.3 Preparación de Soluciones

Permanganato de Potasio 0.1 N

1. Pesar de 3.3 a 3.4 gr de KMnO_4 grado analítico en un vidrio de reloj, recibir en un vaso de precipitados de 2 L y agregar 1 L de agua desionizada. Esperar hasta su total disolución.
2. Calentar la solución de KMnO_4 en la parrilla de calentamiento hasta cerca del punto de ebullición manteniendo agitación constante. Tapar el vaso con un vidrio de reloj y mantener durante 15 min a la misma temperatura, teniendo cuidado de no llegar a la temperatura de ebullición. Enfriar y dejar en reposo por 24 hrs a temperatura ambiente.

3. Filtrar la solución para separar el MnO_2 precipitado, usando un embudo de filtración rápida con filtro de lana de vidrio. Recibir el filtrado en un matraz volumétrico de 1 L, asegurándose de lavar las paredes del vaso con agua desionizada al igual que el embudo, hasta asegurarse de alcanzar el volumen. Tapar el matraz y agitar la solución
4. Trasvasar a un frasco de vidrio color ámbar y etiquetar.

Ácido Sulfúrico 0.9 M

1. Utilizando una probeta de 50 ml medir dicha cantidad de ácido sulfúrico concentrado, asegurándose de hacerlo bajo la campana de extracción y usando el equipo de seguridad adecuado.
2. Con una probeta de 500 ml medir dicha cantidad de agua desionizada y pasarla a un vaso de precipitados de 2 L.
3. Bajo la campana de extracción y con sumo cuidado agregue gota a gota el ácido sulfúrico al agua, deberá tenerse presente que la reacción suscitada es exotérmica.
4. Agregar 450ml de agua desionizada a la solución preparada anteriormente.
5. Guardar en un frasco de vidrio y etiquetar.

Cloruro Estañoso

1. Pesar en la balanza 11 g de $SnCl_2$ y recibir en un vaso de precipitados de 250 ml.
2. En una probeta de 25 ml medir la misma cantidad de ácido clorhídrico concentrado y agregar al vaso donde está el $SnCl_2$.
3. A la solución anterior agregar 75 ml de agua desionizada.
4. Vaciar la solución preparada a un frasco gotero, al que previamente se le han agregado 2 g de granallas de estaño. Etiquetar.

Cloruro Mercúrico

1. Pesar en la balanza 50 g de HgCl_2 y pasar a un frasco de 1 L
2. Agregar 1 L de agua desionizada al frasco y agitar, tapar y etiquetar. Se debe cuidar que la solución siempre este saturada.

Zimmermann-Reinhardt

1. En la balanza analítica pesar 70 g de $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y recibir en un vaso de precipitados de 1 l.
2. Disolver la sal con 500 ml de agua desionizada.
3. Medir en una probeta de 250 ml, 125 ml de ácido sulfúrico concentrado.
4. Agregar gota a gota el ácido a la solución preparada anteriormente, agitando constantemente y manteniendo precauciones.
5. Medir en una probeta de 250 ml, 125 ml de ácido fosfórico concentrado.
6. Una vez que la solución se ha enfriado, agregar el ácido fosfórico de igual manera que el sulfúrico.
7. Agregar 250 ml de agua desionizada y agitar.
8. Guardar en un frasco de 1 l y etiquetar.

Estandarización del Permanganato de Potasio

1. Pesar entre 0.25 y 0.3 g de oxalato de sodio grado reactivo, secado previamente a peso constante a 110°C y recibir en un vaso de 250 ml.
2. Agregar al vaso 100 ml de la solución de ácido sulfúrico 0.9 M y calentar hasta una temperatura promedio entre 80 y 85°C e inmediatamente titule con la solución de permanganato de potasio preparada, manteniendo la agitación hasta un color rosa pálido. Debe cuidarse que la temperatura no descienda de 70°C durante la titulación.
3. Realizar una valoración en blanco con los 100 ml de la solución de ácido sulfúrico 0.9 M, no debe utilizar más de 0.5 ml, hasta un color rosa pálido.

4. Repetir dos veces más. A los volúmenes obtenidos restar la cantidad de ml utilizados en el blanco. Sacar un promedio de los ml utilizados en la titulación y calcular la normalidad promedio de la solución.

A1.1.4 Procedimiento

1. Tomar una alícuota de 25 ml de la solución que se desea valorar y calentar hasta ebullición, en ese momento agregar gota a gota (aprox.10 gotas) la solución de cloruro estañoso hasta la justa desaparición del color amarillo, agregar dos gotas de exceso.
2. Enfriar rápidamente la solución hasta temperatura ambiente y agregar lo más rápido posible y con agitación continua 10 ml de cloruro mercuríco, se producirá un precipitado color blanco, si se torna gris oscuro es porque se ha agregado cloruro estañoso en exceso, en este caso se debe repetir el procedimiento.
3. Diluir la solución con 100 ml de agua desionizada y agregar 25 ml de reactivo Zimmermann-Reinhardt, agitar y titular con la solución valorada de permanganato de potasio, hasta la aparición de un color rosa ligero.
4. Repetir dos veces más. Sacar un promedio de los ml utilizados en la titulación y calcular la normalidad promedio de la solución.

A1.1.5 Cálculos

Normalidad del Permanganato de Potasio

$$N_{KMnO_4} = \frac{gr_{oxalato}}{0.067 \times ml_{KMnO_4} gastados}$$

Masa de Fierro

$$g_{Fe} = \frac{ml_{KMnO4} \times N_{KMnO4} \times 55.85}{1000}$$

A1.2 TITULACIONES ÁCIDO - BASE**A1.2.1 Instrumental**

Matraz aforado de 1L

Bureta graduada de 50 ml

Probeta graduada de 50 ml

Pesafiltros

Balanza analítica

Matraces Erlenmeyer de 250 ml

Agitador de vidrio

Desecador

Gotero

Mufla

A1.2.2 Reactivos

Hidróxido de sodio en lentejas

Agua desionizada

Ftalato ácido de potasio

Fenofaleina

Alcohol Etilico

A1.2.3 Preparación de Soluciones

Hidróxido de Sodio 1 N

1. Pesar de 40 gr de NaOH libre de carbonatos y pasar a un matraz aforado de 1 L.
2. Agregar 1 L de agua desionizada, agitar hasta su total disolución.
3. Pasar a un frasco de vidrio de 1 L y etiquetar.

Fenofaleina 5%

1. Pesar de 0.5 gr de fenofaleina y recibir en un matraz.
2. En una probeta graduada medir 50 ml de alcohol etílico y adicionar al matraz que contiene la fenofaleina, agitar constantemente para evitar que se precipite el indicador.
3. Medir 50 ml de agua desionizada y adicionar a la solución anterior.
4. Pasar a un gotero y etiquetar.

Estandarización de Hidróxido de Sodio 1 N

1. En un pesafiltros coloque de 4 a 5 g de ftalato ácido de potasio y seque en una mufla a 110°C por lo menos durante 1 hr. Enfríe el pesafiltros y su contenido en un desecador.
2. En una serie numerada pese de 0.7 a 0.9 g de ftalato y registre los pesos correspondientes.
3. En tres matraces de 250 ml adicionar 50 ml de agua desionizada a cada uno, utilizando una probeta graduada de 50 ml. En cada uno de ellos adicione el reactivo pesado anteriormente y agite suavemente hasta que se disuelva.
4. A cada matraz adicione dos o tres gotas de fenofaleina 5%.
5. Titule las muestras utilizando NaOH 1N como titulante, hasta alcanzar un color rosa permanente.
6. Repetir dos veces más. Sacar un promedio de los ml utilizados en la titulación y calcular la normalidad promedio de la solución

A1.2.4 Procedimiento

1. Tomar una alícuota de 25 ml de la solución que se desea valorar y colocar en un matraz de 250 ml, agregar dos gotas fenoftaleína.
2. Titular con la solución valorada de hidróxido de sodio 1N, hasta la aparición de un color rosa ligero.
3. Repetir dos veces más. Sacar un promedio de los ml utilizados en la titulación y calcular la normalidad promedio de la solución.

A1.2.5 Cálculos

Normalidad del Hidróxido de Sodio

$$N_{NaOH} = \frac{gr_{\text{fialato}}}{0.204 \times ml_{NaOH} \text{ gastados}}$$

Normalidad del Ácido Clorhídrico

$$N_{HCl} = \frac{ml_{NaOH} \times N_{NaOH}}{\text{tamaño de alícuota}}$$

ANEXO 2: NEUTRALIZACIÓN

A2.1 PROCEDIMIENTO

El procedimiento que se describe a continuación, tiene como finalidad generar una curva de titulación mediante la cual, se podrá decidir la dosis necesaria de neutralizante para llevar el agua residual a los valores de pH seleccionados.

1. Determinar el pH de la muestra original.
2. Escoger el neutralizante para hacer la curva de titulación. Para este trabajo se utilizó NaOH.
3. Colocar la solución del neutralizante en un bureta graduada para titular.
4. Vaciar la muestra en un vaso de precipitados y colocarlos sobre agitación magnética.
5. Colocar el electrodo del potenciómetro dentro del recipiente con la muestra cuidando de que el agitador magnético no golpee electrodo. medir el pH.
6. Comenzar a titular dejando caer poco a poco gotas del neutralizante y observar la velocidad con la que asciende el pH de la muestra. Si el ascenso es muy rápido, se debe reducir el flujo del neutralizante, es importante que el potenciómetro llegue a estabilizarse, ya que estarán registrando valores de pH contra volumen de neutralizante. Se pueden determinar previamente los puntos de pH donde se tomarán las lecturas y ajustar el volumen o bien, se pueden determinar diferentes volúmenes de neutralizantes a los cuales se dejará que el pH se estabilice. Si se hace de la última manera, es necesario observar previamente la velocidad con la que varia el pH, para obtener suficientes puntos en la gráfica.
7. Se lleva la muestra al pH seleccionado y se deja neutralizar.
8. Llevar registro de las cantidades de neutralizante utilizados.

La construcción de la curva de titulación es muy simple. Se grafica en las abscisas el valor volumétrico del neutralizante (puede indicarse también la concentración en mg/l), y en las ordenadas el pH de las lecturas.

En base al pH requerido en el efluente del tratamiento de neutralización determine la dosis requerida del neutralizante, calcule la cantidad en peso del material y su costo para un flujo determinado. Evalúe la calidad final del agua después de la neutralización y de acuerdo al uso que se le va a dar considerando todos los parámetros medidos.

Hay diferentes combinaciones de ácidos y bases, acerca de si son fuertes o débiles. Enseguida se presentan las ecuaciones de interés al presente estudio.

ácido fuerte/base fuerte

antes de titular	$\text{pH} = -\log[\text{ácido}]$	
antes del pto estequiométrico	$\text{pH} = -\log[(x-y)/\text{VTS}]$	$[\] = (\text{VSR} \cdot \text{Ci}) / \text{VTS}$
en el pto estequiométrico	$\text{pH} = 7$	$[\] = \text{Ci} / \text{VTS}$
después del pto estequiométrico	$\text{pH} = 14 + \log[y_{\text{ex}} / \text{VTS}]$	$[\] = (\text{VEX} \cdot \text{Ci}) / \text{VTS}$

Nomenclatura

x	# mmol ácido
y	# mmol base
Vi	volumen inicial de HCl
VA	volumen adicionado
VTS	volumen total de solución
VSR	volumen sin reaccionar
Veq	volumen equivalente
VEX	volumen en exceso
VR	volumen reaccionante de HCl por ml de NaOH
Ci	Concentración inicial
C	Concentración de HCl

En la tabla A2.1 se presentan los parámetros a seguir en la neutralización de la solución metálica obtenida después de tener el sistema en continuo. Los valores de volumen inicial se están considerando diarios, esto es sólo un ejemplo.

En la tabla A2.2 se presenta el seguimiento para neutralizar la solución metálica.

Ejemplo

Tabla A2.1 *Parámetros para la valoración potenciométrica*

Parámetro	Valor	Unidades
Ci HCl	0.75	N
Ci NaOH	4.57	N
VR	6.09	ml
Vi	11030.40	ml
Veq	1810.24	ml
x	8272.80	mmol
y eq	8272.80	mmol
adiciones	150.00	ml

Tabla A2.2 *Ejemplo de una valoración potenciométrica*

VA	VR	VSR	VTS	C	y	pH
0.00	0.00	11030.40	11030.40	0.75	0.00	0.12
150.00	914.00	10116.40	11180.40	0.68	685.50	0.17
300.00	1828.00	9202.40	11330.40	0.61	1371.00	0.22
600.00	3656.00	7374.40	11630.40	0.48	2742.00	0.32
750.00	4570.00	6460.40	11780.40	0.41	3427.50	0.39
1050.00	6398.00	4632.40	12080.40	0.29	4798.50	0.54
1200.00	7312.00	3718.40	12230.40	0.23	5484.00	0.64
1350.00	8226.00	2804.40	12380.40	0.17	6169.50	0.77
1500.00	9140.00	1890.40	12530.40	0.11	6855.00	0.95
1650.00	10054.00	976.40	12680.40	0.06	7540.50	1.24
1800.00	10968.00	62.40	12830.40	0.00	8226.00	2.44
1810.00	11028.93	1.47	12840.40	0.00	8271.70	4.07
1810.24	11030.40	0.00	12840.64	0.00	8272.80	7.00
1820.00	11089.87	-59.47	12850.40	0.00	8317.40	11.54
1850.00	11272.67	-242.27	12880.40	0.01	8454.50	12.15
1900.00	11577.33	-546.93	12930.40	0.03	8683.00	12.50
2000.00	12186.67	-1156.27	13030.40	0.07	9140.00	12.82
2150.00	13100.67	-2070.27	13180.40	0.12	9825.50	13.07
2300.00	14014.67	-2984.27	13330.40	0.17	10511.00	13.23

ANEXO 3: MEMORIAS DE CÁLCULO

A3.1 ECUACIONES

A3.1.1 Fase I: Operación Neutralización-Precipitación

Porcentaje de Remoción de Hierro

$$\% \text{Remoción Fe} = \frac{C_{SM} - C_{RW}}{C_{SM}} \times 100$$

$$\% \text{Recuperación } H_2O = \frac{V_{SM} - V_{RW}}{V_{SM}} \times 100$$

Porcentaje de Lodos Generados

$$\% \text{Lodos generados} = \frac{V_{SM} - V_{RW}}{V_{SM}} \times 100$$

Porcentaje de Agua Recuperada

A3.1.2 Fase II: Operación del Dializador

Porcentaje de Recuperación de Hierro

Porcentaje de Rechazo de Hierro

$$\% \text{ Recuperación HCl} = \frac{Q_{AR} N_{AR}}{Q_{AG} N_{AG}} \times 100$$

$$\% \text{ Rechazo Fe} = \frac{Q_{SM} C_{SM}}{Q_{AG} C_{AG}} \times 100$$

Balance Volumétrico

$$\left[\text{Flujo ácido gastado} \right] + \left[\text{Flujo agua desionizada} \right] = \left[\text{Flujo ácido recuperado} \right] + \left[\text{Flujo solución metálica} \right]$$

$$Q_{AG} + Q_{AD} = Q_{AR} + Q_{SM}$$

Balance de Hierro

$$\left[\left(\text{Flujo ácido gastado} \right) \left(\begin{array}{l} \text{concentración de hierro} \\ \text{en el ácido gastado} \end{array} \right) \right] + \left[\left(\text{Flujo agua desionizada} \right) \left(\begin{array}{l} \text{concentración de hierro} \\ \text{en el agua desionizada} \end{array} \right) \right] =$$

$$\left[\left(\text{Flujo ácido recuperado} \right) \left(\begin{array}{l} \text{concentración de hierro} \\ \text{en el ácido recuperado} \end{array} \right) \right] + \left[\left(\text{Flujo de solución metálica} \right) \left(\begin{array}{l} \text{concentración de hierro} \\ \text{en la solución metálica} \end{array} \right) \right]$$

$$Q_{AG} C_{AG} + Q_{AD} C_{AD} = Q_{AR} C_{AR} + Q_{SM} C_{SM}$$

Balance de Ácido Clorhídrico

$$\left[\left(\text{Flujo ácido gastado} \right) \left(\begin{array}{l} \text{concentración de ácido} \\ \text{en el ácido gastado} \end{array} \right) \right] + \left[\left(\text{Flujo agua desionizada} \right) \left(\begin{array}{l} \text{concentración de ácido} \\ \text{en el agua desionizada} \end{array} \right) \right] =$$

$$\left[\left(\text{Flujo ácido recuperado} \right) \left(\begin{array}{l} \text{concentración de ácido} \\ \text{en el ácido recuperado} \end{array} \right) \right] + \left[\left(\text{Flujo de solución metálica} \right) \left(\begin{array}{l} \text{concentración de ácido} \\ \text{en la solución metálica} \end{array} \right) \right]$$

$$Q_{AG} N_{AG} + Q_{AD} N_{AD} = Q_{AR} N_{AR} + Q_{SM} N_{SM}$$

Balance Global del Sistema Tanque de Decapado-Dializador

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Flujo solución saturada} \\ \left[\begin{array}{l} \left(\begin{array}{l} \text{concentrac ión de ácido} \\ \text{en la solución saturada} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{concentrac ión de hierro} \\ \text{en la solución metálica} \end{array} \right) \end{array} \right] \end{array} \right\} +$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Flujo agua desionizada} \\ \left[\begin{array}{l} \left(\begin{array}{l} \text{concentrac ión de ácido} \\ \text{en el agua desionizada} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{concentrac ión de hierro} \\ \text{en el agua desionizada} \end{array} \right) \end{array} \right] \end{array} \right\} =$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Flujo solución metálica} \\ \left[\begin{array}{l} \left(\begin{array}{l} \text{concentrac ión de hierro} \\ \text{en la solución metálica} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{concentrac ión de ácido} \\ \text{en la solución metálica} \end{array} \right) \end{array} \right] \end{array} \right\}$$

$$Q_{SS} N_{SS} + Q_{SS} C_{SS} = Q_{AD} N_{AD} + Q_{AD} C_{AD} + Q_{SM} N_{SM} + Q_{SM} C_{SM}$$

A3.2 OPERACIÓN DEL DIALIZADOR

En la tabla A3.1 se tabulan los datos más representativos del proceso de estabilización del equipo de difusión diálisis, correspondientes a la gráfica 4.7.

Tabla A3.1 Estabilización del equipo de difusión diálisis

Entradas				Salidas						Eficiencias	
Agua	Ácido Gastado			Ácido Recuperado			Solución Metálica			%recup HCl	%rechazo Fe
Q _{AD} (ml/min)	Q _{AG} (ml/min)	N, HCl (g/ml)	C, Fe (g/ml)	Q _{AR} (ml/min)	N, HCl (g/ml)	C, Fe (g/ml)	Q _{SM} (ml/min)	N, HCl (g/ml)	C, Fe (g/ml)		
6.53	8.47	0.0733	0.0064	7.55	0.0591	0.0012	7.37	0.0310	0.0055	71.8	74.5
6.53	8.47	0.0733	0.0064	7.68	0.0638	0.0010	7.00	0.0266	0.0056	78.9	71.7
6.53	8.47	0.0733	0.0064	7.53	0.0692	0.0010	7.40	0.0270	0.0057	83.9	77.2
6.53	8.47	0.0733	0.0064	7.47	0.0692	0.0008	7.50	0.0263	0.0056	83.2	76.8
6.53	8.47	0.0733	0.0064	7.50	0.0692	0.0008	7.47	0.0255	0.0056	83.6	77.2
6.53	8.47	0.0733	0.0064	7.47	0.0682	0.0008	7.50	0.0259	0.0056	82.1	76.8
6.53	8.47	0.0733	0.0064	7.49	0.0692	0.0008	7.66	0.0263	0.0055	83.5	77.1
6.53	8.47	0.0733	0.0064	7.47	0.0692	0.0008	7.66	0.0259	0.0055	83.2	77.1
6.53	8.47	0.0733	0.0064	7.87	0.0653	0.0008	7.20	0.0255	0.0058	82.7	77.5
6.53	8.47	0.0733	0.0064	7.47	0.0692	0.0008	7.66	0.0255	0.0056	83.2	78.5
6.53	8.47	0.0733	0.0064	7.47	0.0692	0.0008	7.66	0.0255	0.0055	83.2	77.0
6.53	8.47	0.0733	0.0064	7.47	0.0692	0.0008	7.66	0.0255	0.0055	83.2	77.0

Los balances correspondientes a los datos de la tabla A3.1, así como las cantidades requeridas de solución saturada para cada caso se presentan en la tabla A3.2.

Tabla A3.2 Balances del sistema

<i>Eficiencias</i>		<i>Balances</i>			<i>Continuo</i>	
%recuperación HCl	%rechazo Fe	Voh-métrico	Fe	HCl	Solución Saturada	
					N, HCl (g/ml)	C, Fe (g/ml)
71.8	74.5	0.0800	0.4743	5.3625	0.1748	0.0451
78.9	71.7	0.3200	0.7661	5.5612	0.1307	0.0465
83.9	77.2	0.0700	0.4807	9.9744	0.0999	0.0467
83.2	76.8	0.0300	0.6964	9.2823	0.1041	0.0486
83.6	77.2	0.0300	0.6734	8.8663	0.1020	0.0486
82.1	76.8	0.0300	0.6956	8.2735	0.1114	0.0486
83.5	77.1	-0.1500	0.6398	9.8407	0.1027	0.0482
83.2	77.1	-0.1300	0.6414	9.4231	0.1041	0.0482
82.7	77.5	-0.0700	0.6284	7.6661	0.1071	0.0483
83.2	78.5	-0.1300	0.6068	9.1438	0.1041	0.0486
83.2	77.0	-0.1300	0.6842	9.1438	0.1041	0.0486
83.2	77.0	-0.1300	0.6842	9.1438	0.1041	0.0486

A3.3 INTEGRACIÓN DEL SEDIMENTADOR AL SISTEMA

Esta parte de la investigación arrojó los datos mostrados en la tabla A3.3 y son los utilizados en la gráfica 4.11. Para la gráfica 4.12 se utilizaron las eficiencias mostradas en la tabla A3.4.

Tabla A3.3 Estabilización del sistema decapado-difusión diálisis-sedimentador

Entradas				Salidas					
Agua	Ácido Gastado			Ácido Recuperado			Solución Metálica		
Q _{AD} (ml/min)	Q _{AG} (ml/min)	N, HCl (g/ml)	C, Fe (g/ml)	Q _{AR} (ml/min)	N, HCl (g/ml)	C, Fe (g/ml)	Q _{SM} (ml/min)	N, HCl (g/ml)	C, Fe (g/ml)
6.53	8.47	0.0733	0.0066	7.47	0.0692	0.0018	7.66	0.0333	0.0056
6.53	8.47	0.0733	0.0066	7.87	0.0653	0.0015	7.20	0.0323	0.0060
6.53	8.47	0.0733	0.0066	7.47	0.0692	0.0012	7.66	0.0346	0.0057
6.53	8.47	0.0733	0.0066	7.47	0.0692	0.0012	7.66	0.0346	0.0056
6.53	8.47	0.0724	0.0066	7.65	0.0692	0.0012	6.83	0.0346	0.0056
6.53	8.47	0.0724	0.0066	7.86	0.0332	0.0027	7.44	0.0346	0.0056
6.53	8.47	0.0724	0.0066	7.47	0.0372	0.0012	7.43	0.0470	0.0066
6.53	8.47	0.0733	0.0066	7.47	0.0361	0.0012	7.30	0.0386	0.0066
6.53	8.47	0.0736	0.0066	7.47	0.0379	0.0012	7.44	0.0346	0.0056
6.53	8.47	0.0730	0.0066	7.47	0.0344	0.0012	7.10	0.0532	0.0064
6.53	8.47	0.0733	0.0066	7.47	0.0583	0.0012	7.66	0.0346	0.0056
6.53	8.47	0.0736	0.0066	7.47	0.0685	0.0012	7.44	0.0346	0.0056
6.53	8.47	0.0733	0.0066	7.47	0.0685	0.0012	7.30	0.0346	0.0063
6.53	8.47	0.0733	0.0066	7.47	0.0682	0.0012	7.28	0.0331	0.0064
6.53	8.47	0.0733	0.0066	7.47	0.0682	0.0012	7.31	0.0324	0.0064
6.53	8.47	0.0729	0.0066	7.47	0.0671	0.0012	7.30	0.0321	0.0064
6.53	8.47	0.0733	0.0066	7.47	0.0682	0.0012	7.30	0.0321	0.0064
6.53	8.47	0.0733	0.0066	7.47	0.0682	0.0012	7.30	0.0321	0.0063
6.53	8.47	0.0729	0.0066	7.47	0.0682	0.0012	7.30	0.0319	0.0064
6.53	8.47	0.0733	0.0066	7.47	0.0682	0.0012	7.30	0.0324	0.0064
6.53	8.47	0.0733	0.0066	7.47	0.0682	0.0012	7.30	0.0315	0.0063

Tabla A3.4 *Eficiencias Finales del sistema total en continuo*

<i>Eficiencias</i>	
%recuperación HCl	%rechazo Fe
86.23	60.12
42.55	73.71
45.27	77.72
43.39	77.13
45.41	78.73
41.59	74.45
70.20	70.42
82.08	68.03
82.49	74.97
82.05	76.02
82.05	76.54
81.18	76.53
82.05	75.51
82.03	77.49
81.18	77.49
82.05	78.83
82.03	80.16
82.03	80.16
82.50	80.16
82.05	80.16
82.03	79.42
82.05	79.29
82.03	81.82
82.05	81.09
82.03	81.28
82.50	81.59
82.05	81.78

A3.4 INTERPOLACIÓN A TRAVÉS DEL TIEMPO

Esta sección se refiere a predicciones acerca del comportamiento del sistema a través del tiempo y la posible acumulación de hierro y/o ácido en el tanque de decapado.

La lógica empleada fue:

1. El delta de concentraciones de hierro entre la solución saturada que entra al tanque de decapado y los lodos retirados del sedimentador.
2. El delta de concentraciones de ácido entre la solución saturada que entra al tanque de decapado y la solución metálica.[†]
3. Considerar las condiciones de operación del proceso comercial, éstas se encuentran descritas en la tabla A3.5.
4. Determinar el tiempo necesario para rebasar los límites de concentraciones en el tanque.

Tabla A3.5 Condiciones de Operación en el tanque de decapdo

<i>Parámetro</i>	<i>%</i>	<i>g/ml</i>
Límite máximo de Hierro (Fe ⁺³)	9	0.08226
Límite mínimo de Ácido Clorhídrico (HCl)	6	0.054975
Concentración de hierro utilizada	0.7	0.006398
Concentración de Ácido Clorhídrico utilizada	8	0.0733

Del balance global (figura 4.14) se desprende el delta de concentraciones de hierro. Para el delta de concentraciones de ácido se utiliza el balance de la figura 4.10. Estos valores corresponden a los señalados en la tabla A3.6

[†] No se considera el ácido del balance global (lodos), puesto que siempre se hizo medición de ácido no cloruros.

En la tabla A3.7 se presentan los tiempos necesarios para que se rebasen los límites de concentración del tanque de decapado (tabla A3.5).

Tabla A3.6 *Diferencias de concentración*

Parámetro	Valor (g/ml min)
ΔC	9.87E-08
ΔN	-2.32E-07

Tabla A3.7 *Tiempo necesario para rebasar los límites de operación comercial*

Parámetro	Tiempo (meses)
Cambio de Fe	17.82
Cambio de HCl	1.86

ANEXO 4: FACTORES DE INCERTIDUMBRE

Existen varias cosas que deben considerarse a la hora de analizar los resultados y sobretodo a la hora de enfocarse exclusivamente a los valores, es decir que estos resultados son exclusivos de un ambiente y condiciones específicas; para cuestiones de tratar de reproducir los resultados aquí presentados deberán tomarse en cuenta las incertidumbres que existieron en todos los análisis de cada una de las fases.

Para las tres fases se consideran las siguientes interferencias:

- Muestreo y conservación

Dado que las soluciones son homogéneas, las muestras se tomaron simples y se conservaron en refrigeración a 4°C aprox, siempre que fue posible el análisis se realizó inmediatamente.

- Análisis Volumétricos.

Aunque el análisis para determinar acidez es bastante simple, no lo es el que involucra la determinación de hierro. La medición de Fe mediante volumetría implica no sólo los errores del analista, los cuales pueden considerarse casi nulos después de repetidas titulaciones, sin embargo la presencia de otros metales si puede causar alta interferencia.

Se considera que dentro de los dos tipos de análisis de tuvo buena precisión, pues si el resultado variaba más de 0.5 ml se repetía la medición. Así mismo el analista se considera experimentado en volumetría, sencillamente por el número de mediciones realizadas a lo largo del trabajo.

■ Calibración de Material Volumétrico

Dada la gran cantidad de análisis que tuvo que realizarse, así como la premura en la obtención de resultados, las mediciones de cantidades no se hacían necesariamente en probetas, sino que se utilizaban, vasos de precipitados y matraces. Para el análisis químico siempre es necesario contar con un alto grado de certidumbre a la hora de hacer las mediciones, para no agregar un error más a los que puedan presentarse a la hora de la valoración, por tal razón se tomó la decisión de verificar la calibración del material de vidrio utilizado para medir.

La verificación se trató de hacer lo más precisa posible. Para hacerla se utilizó la balanza analítica Ohaus E12140, una mufla, desecador y agua destilada. Por diferencias de peso y con la densidad del agua a 25°C se encontró el error de cada material.

No se consideró la dilatación térmica del vidrio, esto porque el laboratorio cuenta con un sistema de ventilación que le permite estar a temperatura constante, la mayor parte del tiempo. Los resultados se presentan en la tabla A4.1.

Tabla A4.1 Verificación del material calibrado

Material	% Error Reportado	% Error encontrado
Probeta de 25 ml	±0.1	±0.1
Probeta de 250 ml	±0.1	±0.2
Probeta de 500 ml	±0.1	±0.5
Vaso de precipitados de 500 ml	±5	±7
Vaso de precipitados de 250 ml	±5	±5
Vaso de precipitados de 25 ml	±5	±3
Matraz Erlenmeyer 500 ml	±5	±7
Matraz Erlenmeyer 250 ml	±5	±1
Matraz Erlenmeyer 25 ml	±5	±1

A4.1 FASE I: Operación Neutralización-Precipitación

■ Perturbación ácida al pH de la solución que se estaba sedimentando

Los metales presentan diversos equilibrios químicos y electroquímicos en agua. Se debe considerar, además, que los cationes obtenidos de bases débiles como el Fe^{+3} forman soluciones ácidas (ver sección 2.4.4) ya que liberan radicales hidronio, bajando de esta manera el pH de la solución en cuestión.

Para este caso en particular se encontró que el decrecimiento del pH estaba alrededor de 1 unidad, este valor fue constante.

Es de suma importancia advertir que el estudio se realizó llevando las soluciones hasta pH 7, de manera que al final del día se trabajaba en condiciones ligeramente ácidas (pH 6). Se hicieron pruebas aumentando el pH a 8 y esperando que este bajara a 7, sin embargo se encontró que este no arrojaba los resultados requeridos. Del modo anterior se decidió trabajar bajo el siguiente esquema: *Las soluciones son llevadas a pH 7 y mantenidas a pH 6*. Lo anterior significa que se buscaba el pH neutro pero no se buscaba mantenerlo (exceso de álcali y condiciones no óptimas).

■ Agitación

El grado de agitación es bastante importante a la hora en que se presenta la precipitación del $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Aunque siempre se manejaron las mismas velocidades de agitación en el prototipo, no se pudo hacer lo mismo en las probetas de prueba. En las pruebas preliminares se utilizó un agitador de vidrio, el cual era controlado por el analista.

A4.2 FASE II: Operación del Dializador

■ Medición de flujos

En este rubro puede considerarse cierto grado de incertidumbre por el hecho de que fueron utilizadas probetas de 100 x 1/10 ml, sin embargo este no debe ser tomado como razón de problemas dentro de las corridas o los resultados, sencillamente es necesario considerarlo como un punto débil. El tiempo fue medido con cronómetro.

A4.3 FASE III: Integración del Sedimentador al Sistema

Para este caso se considera el acumulado de las fases anteriores, puesto que supone las dos anteriores trabajando en conjunto como un sólo sistema.

ANEXO 5: RIESGOS POR EL USO DEL ÁCIDO CLORHÍDRICO

A5.1 RIESGOS LA SALUD

El ácido clorhídrico es un ácido inorgánico fuerte, elaborado mediante la disolución de cloruro de hidrógeno gas en agua. Es uno de los ácidos más corrosivos y es particularmente destructor de las cadenas de celulosa, rompiéndolas en pequeñas unidades hasta su completa hidrólisis.

PROPIEDADES FÍSICAS

El HCl es altamente corrosivo.

RUTAS DE EXPOSICIÓN

La exposición a HCl puede ocurrir a través de la inhalación, ingestión, contacto dérmico y ocular.

TOXICIDAD

La forma más riesgosa en que se presenta el HCl es como vapor. Se ha asociado a los aerosoles ácidos como causantes de una gran variedad de enfermedades

respiratorias. Los humos de las soluciones ácidas provenientes de los baños de decapado, pueden provocar sangrado nasal, así como ulceración de las mucosas nasales y orales.

Las quemaduras con este producto pueden provocar severas cicatrices e incluso desfiguraciones. Las enfermedades digestivas son frecuentes y se caracterizan por necrosis dental molecular en la cual, los dientes pierden su brillo, se tornan amarillos, blandos y pueden romperse.

La ingestión origina edema de las mucosas, hemorragias, úlceras, dilatación y contracción del esófago.

Efectos Agudos

El ácido clorhídrico es corrosivo a los ojos, la piel y las mucosas. La inhalación aguda (de corto plazo), puede provocar tos, ronquera, inflamación y ulceración del tracto respiratorio, dolor en el pecho e incluso edema pulmonar.

La exposición oral aguda, puede provocar corrosión en las mucosas, el esófago y el estómago, además de náuseas, vómitos y diarrea.

El contacto dérmico produce severas quemaduras y ulceración.

Efectos Crónicos

Se ha reportado que la exposición ocupacional crónica (de largo plazo), causa gastritis, bronquitis crónica, dermatitis y fotosensibilidad en trabajadores expuestos.

La exposición prolongada a bajas concentraciones puede provocar decoloración dental y erosión.

Efectos Reproductivos y de desarrollo

No existe información acerca de los efectos a la reproducción o desarrollo en humanos.

Carcinogenicidad

No existe evidencia que sugiera que este producto es carcinogénico.

USOS

El HCl se utiliza en la producción de cloruros, en la refinación de minerales en la producción de estaño y tantalio. Durante el decapado y limpieza de productos metálicos; en electroplatinado; en la remoción de escamas de calderas; en la neutralización de sistemas básicos; en los laboratorios como catalizador y disolvente en síntesis orgánicas; en la fabricación de fertilizantes y tintes; en la hidrólisis del almidón y de proteínas para la preparación de varios productos alimenticios y en la industria textil y del plástico.

A5.2 RIESGOS AMBIENTALES

TRANSPORTE AMBIENTAL

Debido a la capacidad amortiguadora de las aguas superficiales y los suelos, los derrames de HCl sobre ambos sistemas serán neutralizados de manera natural. La amplitud de esas reacciones dependerá de las características del ambiente en particular.

Transporte Terrestre

Cuando el cloruro de hidrógeno anhidro se derrama sobre el suelo, la mayor parte se evapora. Sin embargo, cuando se trata de un derrame de ácido clorhídrico la mayor parte se infiltrará en el subsuelo. La presencia de agua en el suelo influirá sobre el movimiento del producto. Durante su transporte, el HCl disolverá ciertos materiales presentes en el suelo, particularmente aquellos con carbonatos. El ácido será neutralizado en cierta medida, sin embargo una cantidad importante continuará transportándose a través del suelo.

DEGRADACIÓN AMBIENTAL ABIÓTICA

El cloruro de hidrógeno se disocia en agua casi completamente, con el hidrógeno capturado por las moléculas de agua para formar el ión hidronio.

Desde el punto de vista ambiental, los derrames accidentales de soluciones con ácido clorhídrico, pueden causar efectos adversos a la vida acuática, incluyendo la disminución transitoria del pH (incremento en la acidez) de las aguas superficiales.

