

ESTUDIO DE LAS VARIABLES QUE AFECTAN LA SEDIMENTACION DE HIDROXIDOS METALICOS EN UN EFLUENTE DE UNA INDUSTRIA AUTOMOTRIZ

Ing. Quím. Gualberto Trelles, Msc. Gonzalo Heijo, Br. Alvaro Lena

Presentado oralmente en el Congreso Latinoamericano de Química Ambiental, Montevideo, Marzo de 1998

ABSTRAC

The main composition of metal surface finishing operation effluents in automotive industry is heavy metals: Cr, Ni and Zn.

The available technologies for the treatment of these residual waters include little chemical and physical separation process, being the precipitation and sedimentation of the metals hydroxides the most popular one. An experiment is conducted using a factorial design (2³) to find the best condition for the hydroxides separation.

The selected variables are: flocculant dose (Aluminium sulphate), temperature and stirring time.

The responses are: metal concentration, sedimentation rate and sludge volume.

RESUMEN

Los principales componentes de la operación de acabado de superficies metálicas en la industria automotriz son Cr, Ni y Zn.

Las tecnologías disponibles para el tratamiento de esta agua residuales incluyen unos pocos procesos de separación, siendo la precipitación y sedimentación de los hidróxidos metálicos la más popular.

Se desarrolla una experiencia utilizando un diseño factorial (2³) para encontrar la mejor condición para la separación de los hidróxidos. Las variables seleccionadas son: dosis de floculante (sulfato de aluminio), temperatura y tiempo de agitación. Las respuestas son: concentración del metal, velocidad de sedimentación y volumen de lodos.

INTRODUCCION

Los metales pesados Cr, Cd, Ni, Pb, Cu, Hg y Zn son causa de buena parte de la contaminación de tipo tóxica en nuestros cursos de agua. Estos elementos resultan nocivos tanto para el hombre como para distintas especies acuáticas en dependencia con las condiciones ambientales, las especies y la calidad del agua.

Los valores máximos de vertimiento para las industrias así como los estándares de calidad de

distintos tipos de cursos de agua está regulado por el decreto 253/79. Los valores máximos autorizados van desde 5 ug/L para el Hg hasta 3 mg/L para el Cr descargado en colector. Estudios realizados recientemente demuestran una presencia significativa de estos metales en los sedimentos de algunos ríos y arroyos ubicados en zonas de actividad industrial (1).

En nuestro país el metal de mayor importancia relativa es el cromo (bajo forma de Cr +3) el cual se halla a nivel de sedimentos en una

proporción de 6 a 20 veces superior al resto de los metales. (Dicho metal ha sido hallado en concentraciones del orden de 60 mg/L en la descarga de colectores pluviales (2).

Los tipos de industrias que generan efluentes con este tipo de contaminación son curtiembres (Cr), galvanoplastias, químicas, de pinturas o tintas y algunas textiles.

Las tecnologías disponibles para el tratamiento de estos efluentes están basadas en procesos de separación químicos y físicos. La formación de hidróxidos de los metales y su posterior separación mediante sedimentación es el procedimiento más ampliamente utilizado (3), (4) y (5).

La separación de los hidróxidos floculados también puede realizarse mediante electroflotación (5).

Las principales desventajas de esta opción que se han señalado son:

I – Necesidad en algunos casos de remover agentes quelantes previamente ya que pueden inhibir la precipitación.

II – Solubilidad diferencial de los hidróxidos a distintos pH.

III – Manejo de los sólidos generados.

Otro tipo de tecnología está basada en la adsorción a partir de óxidos de hierro de dichos metales (6), (7) y (8). Dicha adsorción puede realizarse directamente a partir del óxido particulado o de arena recubierta por dichos óxidos.

Las principales desventajas de esta opción radican en:

I – Obtención de lodos de ferrihidrita contaminados de metales.

II – Necesidad de tratamiento de la elución del regenerante de las columnas de arena.

III – Necesidad de control exigente del proceso.

El efluente estudiado en este caso proviene de las operaciones de fosfatizado tricatónico de carrocerías automotores. El fosfatizado tricatónico se compone principalmente de $PO_4 = Zn, Mn$

y Ni. Aparte de esto el efluente contiene restos de solventes orgánicos (ésteres de la acetona) y grasas en pequeña proporción. Se selecciona la tecnología de precipitación-sedimentación por su sencillez y efectividad a los efectos de los resultados buscados.

SELECCIÓN DEL METODO, VARIABLES Y RESPUESTAS

Existen dos grandes alternativas para encarar el problema de analizar las variables que afectan un proceso dado. La primera consiste en establecer un modelo más o menos complejo y determinar los parámetros significativos a partir de datos experimentales. Esto es factible de realizar cuando se estudian efluentes sintéticos a los efectos de estudiar la influencia de una variable en particular (4).

La otra opción consiste en elegir variables que sean significativas y respuestas determinadas y aplicar métodos estadísticos para determinar la importancia relativa de los efectos e interacciones de las variables para dar una respuesta. Estos métodos permiten lograr optimizar una respuesta dada y ayudan a la hora de elegir entre diferentes modelos teóricos (9).

Los sistemas de precipitación-sedimentación en efluentes reales como el estudiado presentan suficiente complejidad desde el punto de vista físico y químico como para justificar con creces la elección de la segunda aproximación. Se realizó una experiencia utilizando los diseños de tipo factorial.

Se realizó una experiencia de tipo 2^3 analizando el efecto del tiempo de agitación para un nivel fijo de las otras variables.

Las variables elegidas fueron: el agregado de un floculante (Al_2SO_4), la temperatura y el tiempo de agitación. Estas variables han demostrado ser de significación en muchos estudios de este tipo (3), (5), (10), (11). El Al es un conocido coagulante-floculante ampliamente utilizado. El tiempo de agitación se utiliza como variable indirecta para modificar la intensidad de agitación (10).



La intensidad de agitación es proporcional a $N.T.t$, donde:

- N: Velocidad de agitación (rpm).
- T: Torca del agitador.
- t: Tiempo de agitación.

La intensidad de agitación está relacionada con la velocidad de transferencia de masa en la solución y con el mecanismo de agregación-desagregación de los flóculos.

La temperatura es una variable fisicoquímica por excelencia y esta relacionada con la cinética de formación de los hidróxidos, condiciones de sobresaturación en solución etc.

Las respuestas elegidas fueron: velocidad de sedimentación, volumen de hidróxidos formados y concentración de Mn, Zn y Ni en el sobrenadante.

El tipo de sedimentación encontrado para los hidróxidos metálicos es llamada zonal. En este tipo de sedimentación, la fracción más densa sedimenta como que fuera una sola masa y la medida de la altura de la interfase sólido-líquido permite determinar velocidades de sedimentación. La misma es constante al principio, pasa por una zona de transición y llega a una zona de compactación. La velocidad de sedimentación determina el área y altura del sedimentador continuo elegido (12).

El volumen de lodos generados es clave para el manejo de los mismos. Su deshidratabilidad también es importante para su posterior trata-

miento y disposición final. El volumen final obtenido determinará la magnitud del relleno industrial necesario o de cualquier tipo de almacenamiento de los mismos. La concentración remanente de metales debe mantenerse por debajo de los valores máximos autorizados por la norma.

MATERIALES Y METODOS

El efluente es obtenido directamente del proceso industrial. Se utiliza NaOH ppa para controlar el pH el cual se introduce en un vaso conteniendo 1 L de efluente. Cuando se introduce floculante, el mismo se dosifica a partir de una solución de $Al_2(SO_4)_3$ ppa. La agitación se realiza mediante un agitador de paletas planas a 100 rpm en un baño termostatzado. La velocidad de sedimentación se determina en un cilindro graduado. Se utiliza como medida de la velocidad de sedimentación el tiempo en que el volumen de precipitado es 25% superior al volumen final del mismo. El volumen final corresponde al comportamiento asintótico en la zona de compactación. Los metales se analizan pipeteando el sobrenadante 1 cm por debajo de la superficie. Las técnicas empleadas corresponden al Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 19th Edition 1995.



DORTAN S.A.
Insumos Industriales

Mercedes 906/801 - Montevideo Uruguay - Sud América
Tels.: 908 0805 - 902 4590
Fax: (598 2) 902 0889 - C.P. 6153
E-mail: dortan@multi.com.uy

- EQUIPOS PARA MOVIMIENTO Y CONTROL DE FLUIDOS
- BOMBAS, CAÑERIAS, VALVULAS, FITTINGS
- MEDIDORES Y SENSORES INTELIGENTES DE FLUJO, PRESION Y TEMPERATURA
- AUTOMATIZACION DE PROCESOS
- COMPRESORES, AGITADORES, FILTROS
- MOTORES, GENERADORES, TRANSFORMADORES
- REPUESTOS, REPARACIONES, MANTENIMIENTO



RESULTADOS Y DISCUSION

Selección del pH: Se determinará el pH de precipitación que esté asociado a la menor concentración posible de los metales en el sobrenadante. Este estudio se realiza sin el agregado de floculante y con un tiempo de agitación de 15 minutos. El comportamiento se puede observar en la tabla 1.

El único pH de los estudiados que arroja valores dentro de lo autorizado por la norma es pH = 9.

TABLA 1

EFECTO pH SOBRE LA CONCENTRACION DE METALES			
Ph	Zn(mg/l)	Ni (mg/l)	Mn (mg/l)
9	0,3	0,6	1,0
10	0,7	0,9	1,3
11	0,5	0,6	0,8
12	0,7	0,2	0,3
Sin tratar	21,2	30,0	37,8

Diseño de la experiencia: Las distintas combinaciones de las variables estudiadas se muestran en la Tabla 2. El agregado de aluminio se realiza a un nivel de 10 mg/L como Al³⁺.

TABLA 2

DISEÑO DE LA EXPERIENCIA			
Corrida	T(°C)	ta (min)	Al
1	25	30	sin
2	25	30	con
3	25	90	sin
4	25	90	con
5	50	30	sin
6	50	30	con
7	50	90	sin
8	50	90	con

Efectos globales: Los efectos globales de la temperatura (T), tiempo de agitación (ta) y agregado de aluminio (Al) se estudian sobre:

- porcentaje de lodos respecto al volumen inicial de efluente (Pv)
- velocidad de sedimentación, definida como el tiempo en que el volumen de Lodos es 25% superior al volumen final (t25)
- concentración de metales en el sobrenadante (Zn, Ni, Mn)

Estos efectos se presentan en la tabla 3 de forma normalizada, es decir divididos por el valor promedio de la respuesta para todas las variables.

TABLA 3

EFECTOS GLOBALES SOBRE LAS RESPUESTAS					
Variables	Efecto normalizado				
	Pv	t25	Zn	Ni	Mn
T	9	13	12,5	0,0	28
Ta	3	40	25,0	5,5	25
Al	9	99	25,0	11,0	14

Interacciones: Las interacciones dan cuenta del efecto promedio que tiene el cambio de una variable cuando se realiza a dos niveles distintos de otra. Las distintas interacciones se presentan en la tabla 4.

TABLA 4

INTERACCIONES ENTRE LAS VARIABLES					
Variables	Efecto normalizado				
	Pv	t25	Zn	NI	Mn
T-Ta	9	8	63	22	18
T-Al	19	30	38	11	18
Ta-Al	50	3	0	11	0



Efecto de la agitación: El efecto de la agitación se estudia más exhaustivamente para un nivel con $AI=0$ y $T=25^{\circ}C$. Los resultados se presentan en la tabla.

TABLA 5

COMPORTAMIENTO DE LAS VARIABLES CON LA AGITACION PARA UN NIVEL $AI=0$, $t=25^{\circ}C$					
Ta (min)	Zn (mg/l)	Ni (mg/C)	Mn (mg/l)	Pv (%)	t125 (min)
5	0,1	0,4	0,4	6	15
15	0,3	0,6	1	3,5	150
30	0,6	0,5	0,8	5	100
90	0,4	0,5	0,6	5	60

DISCUSIÓN

Resultados significativos: El agregado de Al afecta significativamente la velocidad de sedimentación duplicándola en relación al nivel sin floculante y no presenta efecto significativo sobre el resto de las respuestas.

La temperatura tiene escaso efecto sobre la totalidad de las respuestas estudiadas.

El tiempo de agitación tiene cierto efecto promedio sobre la velocidad de sedimentación aumentándola para tiempos de agitación superiores. No presenta efecto significativo para los metales.

El tiempo de agitación y el agregado de Al

presentan una interacción significativa para el porcentaje de lodos Pv. El agregado de Al reduce el Pv a Ta reducidos y lo aumenta a Ta elevados.

El Al y la temperatura interactúan de manera importante sobre la velocidad de sedimentación aumentándola en mayor proporción a temperatura reducida.

Por otra parte la temperatura y el tiempo de agitación interactúan sobre la concentración de Zn aumentándola con tiempos altos de agitación a temperaturas superiores y reduciéndola a temperaturas inferiores.

El comportamiento con la variación del tiempo de agitación para nivel de $AI=0$ y $25^{\circ}C$ muestran que:

- Las concentraciones de metales son mínimas a ta reducidos pero presentan un valor máximo entre los 15 y 30 minutos.

- La velocidad de sedimentación es máxima para tiempos reducidos de agitación y presenta un mínimo en el entorno de 15–30 minutos.

- El porcentaje de lodos presenta un mínimo en el mismo entorno.

- La concentración de Zn es la más afectada por la agitación pasando de 0,1 a 0,6 mg/L para 30 minutos de agitación.

INTERPRETACIÓN

A $pH=9$ la forma predominante en el equilibrio acuoso del Al es el $Al(OH)_3$ y en menor medida el $Al(OH)_2^+$ (13).

Por otra parte, los hidróxidos de Ni, Mn y Zn

EMILIO BENZO S.A.



Desde 1935 a su servicio

- PRODUCTOS QUÍMICOS
- REACTIVOS PPA
- ARTICULOS PARA LABORATORIO
- MATERIAL DE:
VIDRIO, PORCELANA Y PLASTICO

REPRESENTANTE DE: J.T. Baker • Dorwil • Fite • Assistent • Superior • Kartell

PAYSANDU 1024 - TEL.: 900 8190* Colectivo 5 líneas. - FAX: 900 0609 - E-mail: drogind@st.com.uy

no tienden a formar policaciones y cristalizan en general bajo forma cristalina (14) y no amorfa. Por lo tanto el agregado de Al al pH estudiado precipita $Al(OH)_3$ amorfo el cual sirve como aglutinante de los cristales de hidróxidos formados. Este fenómeno puede involucrar fenómenos de adsorción en superficie, oclusión dentro de los agregados de hidróxidos o intercambio iónico a partir de los grupos OH.

Es factible que la precipitación se de sobre la propia partícula de hidróxido de aluminio (14), (13). Estos agregados tienen mayor tamaño e incrementan la velocidad de sedimentación como se observó. El efecto de coagulación propiamente dicho es despreciable a este pH.

Este efecto del Al se ve beneficiado a temperaturas menores, lo cual está asociado a la solubilidad de los hidróxidos. En el proceso de formación de los precipitados, a menor temperatura, la sobresaturación de la solución es mayor y por lo tanto el tamaño de los cristales será menor (14). Estos cristales tienen más área interfacial disponible y por lo tanto pueden adsorberse con mayor facilidad a los flóculos de Al. Sin embargo este efecto no es crítico ya que la temperatura no afecta promedialmente las variables estudiadas.

Cuando la agitación es más intensa los lodos obtenidos se compactan menos lo cual indica que la agitación cambia la matriz de los lodos haciéndola más abierta y menos densa.

Ninguna de las variables afecta seriamente la concentración de metales. Esto está relacionado al hecho de que los metales en el sobrenadante están bajo forma particulada predominantemente lo cual está asociado básicamente a la agitación y no a la temperatura o comportamiento fisicoquímico del sistema. Por esta razón no tiene efecto relevante la concentración de aniones tales como $SO_4^{=}$ o $PO_4^{=}$ como potenciales inhibidores de la precipitación.

El Zn resulta ser la especie más sensible a los cambios fisicoquímicos y físicos. A temperaturas elevadas la agitación provoca una parcial ruptura o desorción de los hidróxidos. A temperaturas

bajas la agitación parece promover la formación de agregados más densos o retener mejor los cristales formados.

Esto puede estar relacionado al hecho de que a temperaturas elevadas los cristales tienden a ser amorfos mientras que a temperaturas reducidas predominan las formas cristalinas.

El $Zn(OH)_2$ es el hidróxido más lábil de los estudiados.

El estudio de las variables a distintos tiempos de agitación confirma algunas conclusiones anteriores. A saber: la agitación es la responsable del aumento de la concentración de metales por ruptura de cristales o agregados de $Al(OH)_3$. El aumento de la intensidad de agitación produce un reagregamiento parcial de los agregados sólidos.

El Zn es el más lábil de los hidróxidos y el que debe tratarse con mayores precauciones.

Este comportamiento es coherente con el de la velocidad de sedimentación: al aumentar la agitación la velocidad de sedimentación disminuye ya que la ruptura de los agregados produce agregados menos densos o de menor tamaño (la sedimentación en la porción de velocidad constante es proporcional al tamaño de partícula y la densidad de los agregados). Una posterior agitación vuelve a regenerar sólidos más pesados y/o grandes lo cual genera el posterior aumento de velocidad de sedimentación.

El comportamiento del porcentaje de lodos es paralelo al de la velocidad de sedimentación. Mayor velocidad corresponde a agregados que tienden a formar una matriz más abierta y menor velocidad corresponde a sólidos más comprensibles o una matriz más compacta. Esto evidencia el efecto importante de la agitación sobre la estructura de la fase sólida.

Por otra parte, el comportamiento observado pone en evidencia que la transferencia de masa no es un factor limitante para la formación de los agregados sólidos. Esto es coherente ya que la concentración de precipitante (OH-) es elevada (13).

Existe otro efecto aparte de la agitación que puede superponerse al anterior o actuar exclusi-

vamente.

El flujo de agua desplazado de la masa que sedimenta arrastra agua y puede romper partículas coloidales débilmente unidas aumentando la concentración de material particulado en el sobrenadante (15). Esto podría explicar porque a menor volumen de lodos, mayor concentración de metales.

CONCLUSIONES

Las condiciones fisicoquímicas e hidrodinámicas son las que afectan la remoción de hidróxidos en el sistema estudiado y muy poco las químicas. Esto hace que deba prestarse atención a los parámetros de escalado como la intensidad de agitación.

Los resultados sugieren que debe estudiarse el efecto del agregado de electrolitos o polielectrolitos catiónicos o aniónicos, con la menor agitación posible y sin preocuparse por elevar la temperatura del efluente.

BIBLIOGRAFIA

1 – Influencia de los efluentes industriales sobre los sedimentos de la cañada La Chacarita.

Delmonte D., Odino R., Souto B., Revista Ingeniería Química N° 11, 1996, pág. 36.

2 – Cursos de agua de Montevideo, Parte 1

IMM División Saneamiento Revista de Ingeniería Química N° 13, 1997 pág. 40.

3 – Optimization of polymer flocculation of heavy metal hydroxides.

Peter M. Huck et Al. Journal of Water Pollution Control Federation (JWPCF) Dic. 1997, pág. 2411.

4 – Influence of SO₄ on coagulation of zinc hydroxides.

Hikatsu et Al, Environmental Technology, Vol 11, 1990 pág. 421.

5 – Precipitación y reutilización del cromo residual en curtiembres.

CITEC, La Plata, Argentina.

6 – Recovery and recycle of metals from waste water with magnetite adsorption process

W.Y. Chen et Al. Journal of the WPCF, V63, N°7, 1992, pág. 958.

7 – Metal removal by soil washing with an iron oxide coated sandy soil.

J.E. Van Benschoten et Al. Water Environmental Reserach, V 66, N°2, 1994 pág. 168.

8 – Adsorptive filtration using coated sand: a new approach for treatment of metal-bearing wastes.

Max Eduards, et Al, JWPCF, V 61, N° 9, 1989, pág. 1523.

9 – Design and analysis of industrial experiments.

Thomas D. Murphy Chemical Engineering, 1977 pág. 168.

10 – Mixing intensity and polymer performance in sludge dewatering.

Jhon T. Novak et Al Journal of environmental engineering V 114, N° 1, 1988 pág. 190.

11 – Recuperación del cromo para su reutilización.

Bove P, Vidal G. Cátedra de proyecto. Facultad de Ingeniería, Universidad de la República.

12 – Tratamiento de aguas residuales.

R.S. Ramalho. De. Reverte 1993.

13 – Dynamics of coagulation of clay particles with aluminium sulfate.

Hsiao Wei Cheng et Al, Journal of environmental engeneerign, V 120, N° 1, 1980, pág. 169.

14 – Química analítica cualitativa.

Kholtoff, Sandell, 1980.

15 – Flocculent settling above zone settling interfase.

Michel R. Palermo et Al., Journal of environmental engeneering V114, N°4, 1988, pág. 770.

Laboratorio de Química Ambiental

ECOTECH – Andes 1111 – Tel. Fax: 901 5321