

Tratabilidad de un agua residual industrial contaminada con metales y sulfatos mediante un proceso combinado de ferroxidación y precipitación química

Bautista García José Alfredo¹, Vaca Mier Mabel^{1*}, López Callejas Raymundo¹, Terres Peña Hilario¹, Lizardi Ramos Arturo¹, Rojas Valencia María Neftalí²

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Energía, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. CP. 02200, México.

²Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ingeniería, Ciudad de México. CP. 04510, México.

*Autor para correspondencia: mvm@azc.uam.mx

Recibido:

16/julio/2019

Aceptado:

20/octubre/2019

Palabras clave:

Ferroxidación,
precipitación química,
metales pesados.

Keywords:

Ferroxidation,
chemical precipitation,
heavy metals

RESUMEN

Se evaluó la eficiencia de remoción de contaminantes de un agua residual industrial mediante un proceso combinado de ferroxidación con hierro de valencia cero y precipitación química (utilizando hidróxido de calcio). La compleja matriz ácida (pH=3.4) presentaba elevadas concentraciones promedio de aluminio (357 mg/L), arsénico (26.6 mg/L), cobre (1295.9 mg/L), hierro (344.4 mg/L), magnesio (5197.6 mg/L), manganeso (13.3 mg/L), níquel (207.8 mg/L), zinc (4.5 mg/L) y sulfatos (16047.2 mg/L). El sistema combinado separó Al, As, Cu, Fe, Mn, Ni y Zn con eficiencias entre 80.67 y 99.88 %, mientras que el magnesio y los sulfatos sólo se redujeron a 50% de su concentración inicial. El proceso de ferroxidación por si solo contribuyó a la reducción del 70% de As, 50 % de Al y 30 % de Cu. Con ello se alcanzaron los límites de la norma de descarga de aguas residuales (NOM-002-SEMARNAT-1996).

ABSTRACT

We assessed the efficiency of removal of contaminants from an industrial wastewater through a combined process of ferroxidation with zero-valent iron and chemical precipitation (using calcium hydroxide). The complex acidic matrix (pH = 3.4) had high concentrations of aluminum (357 mg/L), arsenic (26.6 mg/L), copper (1295.9 mg/L), iron (344.4 mg/L), magnesium (5197.6 mg/L), manganese (13.3 mg/L), nickel (207.8 mg/L), zinc (4.5 mg/L) and sulfates (16047.2 mg/L). The combined system separated As, Cu, Fe, Mn, Ni, and Zn with efficiencies between 80.67 and 99.88%, while the magnesium and sulfates were just reduced to 50% of their initial concentration. The process of ferroxidation by itself contributed to the reduction of 70% of As, 50% of Al, and 30% of Cu. Thus the limits of discharge standard for wastewater (NOM-002-SEMARNAT-1996) were accomplished.

Introducción

La contaminación del agua por metales pesados, tales como arsénico, cadmio, cromo, cobre, plomo y zinc se asocia con los residuos generados en las actividades de minería y también con los procesos industriales; afecta a los organismos vivos y genera impactos en la biósfera (Domenech y Peral, 2008; Islam et al., 2015). La presencia de sulfatos (SO_4^{2-}) en grandes concentraciones en el agua sólo puede originarse por derrames de productos de sulfatos o ácido sulfúrico en las actividades de minería o producción y refinamiento mineral (Miao et al., 2013; Silva et al., 2012). La toxicidad, la persistencia y su propensión a la bioacumulación hace de estos contaminantes una gran preocupación a nivel mundial y requiere urgente atención (Bradl, 2002). Muchos procesos convencionales se han empleado en el tratamiento de metales pesados comúnmente presentes en aguas residuales industriales, pero en general son de alto costo energético y operacional, lo que dificulta su implementación y sustentabilidad; por ello se han desarrollado tratamientos alternativos (Caviedes et al., 2015).

Uno de estos procesos es la ferroxidación, que es un método efectivo y económico para el tratamiento de aguas, en el cual se emplea viruta de hierro valencia cero, Fe (0), que es un subproducto industrial. Este elemento ha sido empleado como adsorbente o reductor para la remoción de cromo, arsénico, selenio y fosfatos, ya sea creando accesos a la química del núcleo elemental del Fe (0), o mediante el proceso de adsorción-oxidación iniciado por la formación de óxidos o hidróxidos alrededor de la capa estructural del núcleo del Fe (0) durante su corrosión (Abass et al., 2017). El mecanismo para la formación de óxidos o hidróxidos de hierro ocurre durante la oxidación del Fe (0) a Fe (II) y Fe (III) en una solución acuosa; los óxidos o hidróxidos de hierro originan preponderantemente la remoción de los contaminantes; la oxidación del Fe (0) también produce la reducción electroquímica de algunos metales pesados a sus estados de oxidación más bajos y sus formas menos solubles, las cuales precipitan o coprecipitan con los óxidos o hidróxidos férricos (Bang et al., 2005).

El hierro de valencia cero se ha aplicado en la remoción del arsénico de aguas contaminadas (Sun et al., 2011), la remoción de plomo (Zhang et al., 2011) o la reducción del cromo hexavalente (Qiu et al., 2012), entre otros propósitos, pero pocos estudios han explorado su aplicación a matrices complejas o mezclas de diversos metales y algunos se limitan a unos cuantos elementos (Liu et al., 2013; Fu et al., 2014).

Por otra parte, la precipitación química se produce cuando hay condiciones de sobresaturación, en las cuales los iones se separan de forma insoluble como óxidos,

hidróxidos, sulfuros, carbonatos y fosfatos mediante el uso de coagulantes (Santhosh y Sridevi, 2013). Precisa de un aditivo químico coagulante que inicie el proceso, para neutralizar las cargas de los contaminantes, para que posteriormente se precipiten, liberando iones con cargas positivas. Es común el empleo de la cal hidratada (hidróxido de calcio), reactivo comercial de bajo costo (Engelhardt, 2010; Barakat, 2011). La precipitación química se emplea comúnmente para la remoción de metales pesados en agua, pero también hay reportes de la remoción de sulfatos utilizado este proceso (Silva et al., 2012). Para separar el cromo del agua por precipitación química se han empleado como coagulantes el policloruro de aluminio con un polielectrolito e hidróxido de calcio (Santhosh y Sridevi, 2013); en la remoción de combinaciones de cromo, zinc, hierro y níquel disueltos en agua se ha utilizado el cloruro férrico (Soto et al., 2006). También se ha reportado la remoción eficiente de sulfatos usando como coagulantes hidróxido de calcio y aluminato de sodio (Tolonen et al., 2016).

En este trabajo se evaluó la eficiencia del proceso combinado de ferroxidación y precipitación química de un agua residual proveniente de un proceso de la industria metal-mecánica que contenía elevadas concentraciones de aluminio, cobre, hierro, magnesio, manganeso, níquel, zinc, arsénico y el anión sulfato, buscando por un lado alcanzar los límites de descarga que señala la Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal (DOF, 1996), así como de algunos otros parámetros que sólo está regulados por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América (EPA, por sus siglas en inglés) (EPA, 2017).

Metodología

Se empleó una muestra de agua residual de una industria metal mecánica contaminada con aluminio, arsénico, cobre, hierro, magnesio, manganeso, níquel, zinc y sulfatos. Para la determinación de metales se llevó a cabo una digestión ácida en un sistema de digestión de microondas (EPA, 2007). Los sulfatos se determinaron por colorimetría, con base en el método comercial HACH 8051 (HACH, 2013). Los metales se determinaron por absorción atómica de acuerdo con la Norma Mexicana NMX-AA-051-SCFI-2001 (DOF, 2001); el arsénico se determinó por absorción atómica con generador de hidruros, empleando un espectrofotómetro de absorción atómica de flama Varian SpectrAA 200. Se determinaron el pH, la conductividad y el color real como parámetros adicionales.

La viruta utilizada fue de origen comercial con tamaño mayor a 1.6 mm de diámetro medio. Adicionalmente se

determinaron el pH, la conductividad y el color, como medidas de control cualitativo de los procesos.

En la figura 1 se presenta un diagrama del proceso combinado a escala laboratorio, el cual consistió en una fase de ferroxidación y otra de precipitación química, con la finalidad de dar tratamiento al agua contaminada con metales y sulfatos. Se emplearon cuatro reactores de ferroxidación en serie (FEO1, FEO2, FEO3 y FEO4), seguidos por un sedimentador primario (SEP), un reactor de neutralización (NEU) y finalmente un sedimentador secundario (SES).

El efluente se alimentó al sistema desde un recipiente de 20 L de capacidad. Se adaptó un depósito de alimentación de solución de cal al 5%, con agitador de laboratorio equipado con una propela. Este sistema se conectó en serie a diferentes alturas para mantener el movimiento del efluente por gravedad.

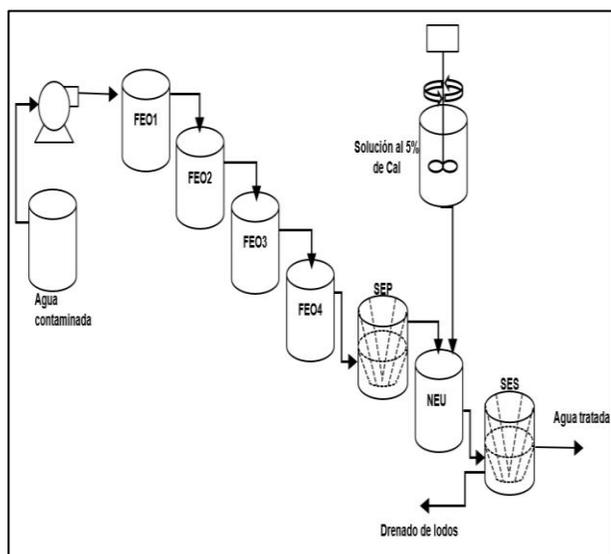


Figura 1. Diagrama del proceso combinado de ferroxidación y precipitación a escala laboratorio: reactores de ferroxidación en serie (FEO1, FEO2, FEO3 y FEO4), sedimentador primario (SEP), reactor de neutralización (NEU) y sedimentador secundario (SES).

Se emplearon muestras de 20 L de agua contaminada que se alimentaron al sistema a diferentes tiempos de retención en el proceso de ferroxidación (variando el flujo de entrada): 2 horas (TR1); 2.5 horas (TR2) y 3 horas (TR3). La precipitación química tuvo un periodo de reacción máximo de 5 minutos.

La eficiencia del proceso combinado (EPC) fue calculada a partir de las concentraciones del contaminante a la entrada y a la salida del sistema combinado de tratamiento (concentración del contaminante en el SES) (ec.1). Mientras que las eficiencias de ferroxidación (EFO) (ec. 2) y la eficiencia de la precipitación química (EPQ) (ec. 3) fueron calculadas con respecto a las concentraciones de los contaminantes a la entrada y salida de cada uno de los procesos

(ec. 3) fueron calculadas con respecto a las concentraciones de los contaminantes a la entrada y salida de cada uno de los procesos

$$EPC = ((CDCENT - CDCSES) / CDCENT) \times 100 \quad (ec. 1)$$

$$EFO = ((CDCENT - CDCSEP) / CDCENT) \times 100 \quad (ec. 2)$$

$$EPQ = ((CDCSEP - CDCSES) / CDCSEP) \times 100 \quad (ec. 3)$$

donde:

CDCENT: es la concentración del contaminante a la entrada del sistema

CDCSEP: es la concentración del contaminante en el sedimentador primario

CDCSE: es la concentración del contaminante en el sedimentador secundario

Resultados y discusión

En la tabla 1 se presentan las concentraciones promedio de los contaminantes presentes en el agua residual industrial, las cuales se encuentran muy por encima de los límites que señala la Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996 (DOF, 1997).

Tabla 1. Concentración promedio inicial de contaminantes en el agua residual industrial.

Contaminante	Concentración promedio \pm D. E. (mg/L)
Al	358.0 \pm 247.64
As	26.6 \pm 12.12
Cu	1295.9 \pm 291.93
Fe	344.4 \pm 87.84
Mg	5197.6 \pm 1811.11
Mn	13.3 \pm 3.47
Ni	207.8 \pm 190.32
Zn	4.5 \pm 1.23
SO ₄ ²⁻	16047.2 \pm 411.23

Los resultados obtenidos considerando los tres tiempos de retención TR1, TR2 y TR3, no mostraron diferencias estadísticamente significativas ($P < 0.01$) en las eficiencias obtenidas, por lo que se considera que un tiempo de 2 horas es adecuado (p. e. consultar resultados en la tabla 4). No obstante, a mayor tiempo de contacto la concentración inicial de los contaminantes como hierro, manganeso y sulfatos se incrementó después de la ferroxidación.

El valor del pH del agua, que originalmente era de 3.50 unidades, se incrementó después del proceso de ferroxidación (FO) hasta un promedio de 4 unidades, pues la concentración de los iones H^+ disminuye por la oxidación del hierro; después de la precipitación química (PQ) el pH se elevó a 8, por la neutralización por la adición de la solución de cal (figura 2).

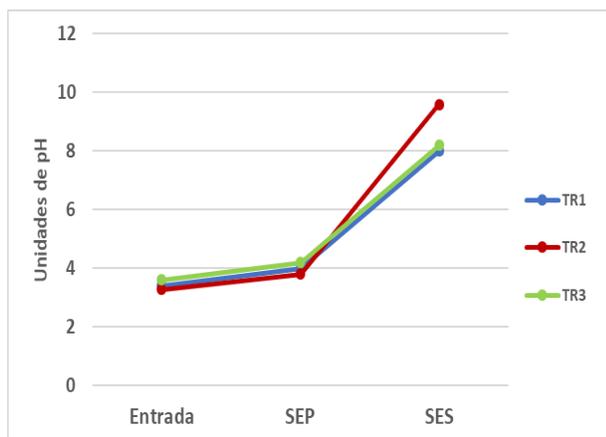


Figura 2. Valores de pH en el sistema combinado de tratamiento. SEP: sedimentador primario y SES: sedimentador secundario.

La conductividad en promedio en la entrada (19 mS/cm) aumentó después de la ferroxidación (22 mS/cm) y presentó una disminución después de la precipitación química (16 mS/cm); el aumento de iones libres en la solución después de FO puede deberse a un posible desequilibrio del ácido sulfúrico que lleva a su disociación, reflejándose en un aumento de los iones SO_4^{2-} y la disminución después de PQ se debe a la remoción de los iones por la neutralización y la posterior precipitación. No obstante, el valor final es muy elevado, a pesar de la remoción de los contaminantes.

La intensidad del color del agua residual color fue disminuyendo conforme el proceso de tratamiento, en la entrada el promedio de color real fue de 397 Pt-Co, 173 Pt-Co en SEP y 75 Pt-Co al final del sistema; esta tendencia era la esperada ya que conforme el efluente pasa por los procesos de FO y PQ los metales causantes del color en el agua son precipitados o coprecipitados.

La eficiencia promedio de los tratamientos se presenta en la tabla 2. Se observó que el sistema combinado es eficiente en la remoción de Al, Ar, Cu, Fe, Mn, Ni y Zn ya que los porcentajes de remoción de estos contaminantes fueron de entre 80.67 y 99.88 %. No obstante, para el caso del magnesio y los sulfatos sólo se redujo alrededor del 50% de su concentración inicial.

Tabla 2. Eficiencias promedio obtenidas en los tratamientos de ferroxidación (EFO), precipitación química (PQO) y la del proceso combinado (PQO).

Contaminantes	EFO ¹	%	
		EPQ	EPC
Al	29.99	99.63	99.74
As	69.06	97.94	99.36
Cu	56.26	98.71	99.43
Fe	-220.57	99.84	99.48
Mg	7.14	46.23	50.07
Mn	-60.35	94.31	90.89
Ni	11.41	99.06	99.16
Zn	10.79	99.24	99.37
SO_4^{2-}	0.01	49.00	48.54

¹ El signo negativo presente en EFO manganeso y hierro, indica el aumento de sus concentraciones.

La ferroxidación por si sola contribuyó a la separación del 70, 30 y 50 % de la concentración inicial del As, el Cu y el Al, respectivamente. Es de notar que en los casos del Mn y del Fe la eficiencia es negativa, es decir, hay un incremento de estos iones en el agua debido a la disolución de las virutas de Fe (0), las cuales, por tratarse de un material de origen industrial, poseían un contenido apreciable de Mn, que también fue liberado. Los sulfatos se mantuvieron en disolución al pH de 3.5 en que se llevó a cabo la ferroxidación.

Con respecto al Ni, Mg y Zn, la ferroxidación no influyó de manera significativa en su remoción pues los máximos porcentajes de remoción estuvieron alrededor del 10%; sin embargo, fueron removidos eficientemente por medio de la precipitación química.

En las tablas 3 y 4 se presenta un comparativo de las concentraciones obtenidas al final del proceso combinado de ferroxidación y precipitación química y los límites que señala la Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal (DOF, 1996), así como los que marca la EPA para algunos parámetros que no se contemplan en la legislación mexicana (EPA, 2017).

En síntesis, se logró obtener concentraciones finales que cumplen con los límites nacionales e internacionales de descarga de agua a alcantarillado en todos los contaminantes, exceptuando el magnesio y los sulfatos, los cuales no están considerados contemplados en ambas normatividades.

Tabla 3. Concentraciones de algunos contaminantes remanentes y los límites que semana la Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996 (D.O.F, 1997).

Elemento	TR	Concentraciones de salida mg/L	Límites máximos permisibles mg/L	
			Promedio mensual	Promedio diario
As	TR1	0.24	0.5	0.75
	TR2	0.18		
	TR3	0.16		
Cu	TR1	9.23	10	15
	TR2	6.38		
	TR3	4.54		
Ni	TR1	3.57	4	6
	TR2	0.89		
	TR3	1.51		
Zn	TR1	0.04		
	TR2	0.06	6	9
	TR3	0.05		

Tabla 4. Concentraciones de algunos contaminantes remanentes y límites permisibles de la EPA en efluentes industriales (EPA, 2017).

Elemento	Concentraciones de salida mg/L	Límites permitidos por (EPA, 2017) mg/L	
		Promedio mensual	Promedio diario
Al	1.29±0.53	2	1
Fe	3.63±0.99	7	3.5
Mn	1.58±0.22	4	2

Conclusiones

Se evaluó el proceso combinado de ferroxidación y precipitación química para el tratamiento de un agua residual industrial contaminada con metales pesados y sulfatos. Se concluye que el proceso es eficiente removiendo el aluminio, el arsénico, el cobre, el hierro, el manganeso, el níquel y el zinc; en porcentajes de eficiencia de entre 80.67 y 99.88 %. Por otro lado, el sistema presentó eficiencias inferiores en la separación de sulfatos y magnesio, cercanas tan sólo al 50%.

Para el proceso de ferroxidación se observaron remociones del As, Al y Cu de alrededor de 70, 30 y 50% respectivamente; en cuanto al Fe y al Mn durante la ferroxidación se presentó un aumento de las concentraciones iniciales, debidas a la disolución de las

virutas Fe (0) y sus impurezas de Mn, que son un subproducto industrial. En referencia al Ni, Mg y Zn, la ferroxidación no influyó de manera significativa en su separación pues los máximos porcentajes de remoción estuvieron alrededor del 10%, sin embargo, fueron eficientemente removidos por la precipitación química.

Los diferentes tiempos de contacto no tuvieron algún efecto estadísticamente significativo en la remoción de contaminantes del proceso combinado.

El proceso combinado resultó adecuado para el tratamiento del efluente industrial bajo estudio, con concentraciones elevadas de metales pesados, pues los parámetros del agua tratada alcanzaron los límites establecidos por las normas nacionales (DOF, 1996) e internacionales (EPA, 2017a) que regulan la disposición del agua en alcantarillado.

Agradecimientos

Agradecimientos al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo con la Beca CONACYT Nacional otorgada al primer autor.

Referencias

- Abass, O. K., Zhuo, M., Zhang, K. (2017). Concomitant degradation of complex organics and metals recovery from fracking wastewater: Roles of nano zero valent iron initiated oxidation and adsorption. *Chem. Eng. J.*, 328: 159-171.
- Bang, S., Johnson, M. D., Korfiatis, G. P., Meng, X. (2005). Chemical reactions between arsenic and zero-valent iron in water. *Wat. Res.*, 39: 763-770.
- Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal Chemical*, 4: 361-377.
- Bradl. (2002). *Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation*. 1ª Ed. Volumen 6. Academic Press.
- Caviedes, D. M., Muñoz R. A., Perdomo A., Rodríguez D., Sandoval I. J. (2015). Tratamientos para la remoción de metales pesados comúnmente presentes en aguas residuales industriales. Una revisión. *Rev. Ing. Reg.*:13: 73-90.
- DOF. (1996). Norma oficial mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996; que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, México. Diario Oficial de la Federación

- DOF. (2001) Norma Mexicana NMX-AA-051-SCFI-2016. Análisis de agua - Medición de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - método de prueba. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. Diario Oficial de la Federación
- Domenech X., Peral J. (2008). Química Ambiental de Sistemas Terrestres. Editorial Reverté. Barcelona
- Engelhardt, T. L. (2010). Coagulation, flocculation and clarification of the drinking water. Hach Company, EUA.
- EPA. (2007) Method 3015A microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts. United States Environmental Protection Agency, EPA, EUA.
- EPA. (2017). United States Environmental Protection Agency. Industrial Effluent Guidelines. Recuperado el 17 de enero del 2019, <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations>
- Fu F., Dionysiou D., Liu H. (2014). The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review. *J. Hazard. Mat.*, 267: 194-205.
- HACH (2013). DR/890 colorimeter procedures manual. HACH Company, EUA.
- Islam, M. S., Ahmed, M. K., Raknuzzaman, M., Habibullah - Al- Mamun, M., Islam, M. K. (2015). Heavy metal pollution in surface water and sediment: a preliminary assessment of an urban river in a developing country. *Ecol. Indica.* 48: 282-291.
- Liu T., Yang X., Wang Z. L., Yan X. (2013) Enhanced chitosan beads-supported Fe⁰-nanoparticles for removal of heavy metals from electroplating wastewater impermeable reactive barriers, *Water Res.*, 47: 6691-6700
- Miao, Z., Carroll, K. C., Brusseau, M. L. (2013). Characterization and quantification of groundwater sulfate sources at a mining site in an arid climate: The Monument Valley site in Arizona, USA. *J. Hydrol.*, 504: 207-215.
- Qiu X., Fang Z., Yan X., Gu F., Jiang F. (2012) Emergency remediation of simulated chromium (VI)-polluted river by nanoscale zero-valent iron: laboratory study and numerical simulation, *Chem. Eng. J.*, 193-194: 358-365.
- Santhosh, P., Sridevi, A. (2013). A lab-scale study on reduction of heavy metals from electroplating effluent using conventional chemical precipitation. *J. Environ. Res. Develop.*, 8: 102-108.
- Silva, A. M., Lima, R. M. F., Leão, V. A. (2012). Mine water treatment with limestone for sulfate removal. *J. Hazard. Mat.*, 221-222: 45-55.
- Soto, E., Miranda, R., Sosa, C., Loredó, J. (2006). Optimización del proceso de remoción de metales pesados de agua residual de la industria galvánica por precipitación química. *Información Tecnológica*, 17: 33-42.
- Sun, F., Osseo-Asare, K. A., Chen, Y., Dempsey, B. A. (2011). Reduction of As (V) to As (III) by commercial ZVI or As (0) with acid-treated ZVI. *J. Hazard. Mat.*, 196: 311-317.
- Tolonen, E., Hu, T., Rämö, J., Lassi, U. (2016). The removal of sulphate from mine water by precipitation as ettringite and the utilisation of the precipitate as a sorbent for arsenate removal. *J. Environ. Manag.* 181: 856-862.
- Zhang X., Lin S., Chen Z. L., Megharaj M., Naidu R. (2011) Kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of Pb²⁺ from aqueous solution: reactivity, characterization and mechanism, *Water Residual.* 45: 3481-348.