

**TRATAMIENTO DESCONTAMINANTE DE LOS EFLUENTES  
GENERADOS EN EL PROCESO DE REFINACIÓN DE ORO CON ÁCIDO  
NÍTRICO**

**LILIANA CAROLINA AFRICANO CASTILLO  
ROCÍO DEL PILAR PINZÓN DÍAZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2004**

**TRATAMIENTO DESCONTAMINANTE DE LOS EFLUENTES  
GENERADOS EN EL PROCESO DE REFINACIÓN DE ORO CON ÁCIDO  
NÍTRICO**

**LILIANA CAROLINA AFRICANO CASTILLO  
ROCÍO DEL PILAR PINZÓN DÍAZ**

**Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al título de  
Ingeniero Químico**

**Director  
MS.c. JULIO ELIAS PEDRAZA ROSAS  
Ing. Metalúrgico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUIMICA  
BUCARAMANGA**

**2004**

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores expresan sus agradecimientos a:

Humberto Escalante Hernández Ph.D. en Ingeniería Química y docente en la Escuela de Ingeniería Química, por el gran apoyo y disposición presentados a lo largo de la ejecución del trabajo de grado.

Julio Elías Pedraza Rosas MS.c. en Ingeniería Metalúrgica, docente en la Escuela de Ingeniería Metalúrgica, director del trabajo de grado, por su orientación y colaboración en el transcurso del proyecto.

A José Julián Yáñez y Olger Mendoza, por su excelente apoyo en el desarrollo del trabajo en el laboratorio.

A Janeth Quintero, por su colaboración indispensable, sus valiosas y acertadas orientaciones.

Al Centro de Desarrollo Productivo CDP de joyería.

A Colciencias por la financiación del proyecto general de investigación.

A todos los compañeros y amigos del Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente, que de una u otra manera aportaron un granito de arena para que se culminara este trabajo de grado.

## **DEDICATORIAS**

**Dedico este libro a quienes en el transcurso de mi vida y de mi carrera han estado presentes:**

**A Dios, por guardarme por todo este tiempo.**

**A mi familia: Lilia, José, Pili, Carlos, Ana y Sofi, por soportarme y por ser el motor de mi existencia.**

**A mis amigos, que aunque pase el tiempo y la distancia, siempre estarán conmigo.**

**LILIANA CAROLINA**

## **DEDICATORIAS**

**A Dios por ser mi compañero y guía durante toda mi existencia.**

**A mis Padres: Nubia y Germán por creer en mis capacidades y brindarme su apoyo incondicional en todos los proyectos realizados a lo largo de mi vida.**

**A mis hermanos por mostrarme una forma distinta de ver la vida.**

**A mis compañeros y amigos por el apoyo prestado durante mis estudios universitarios.**

**ROSS**

## **TABLA DE CONTENIDO**

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN	1
<b>2. CONCEPTOS TEÓRICOS</b>	<b>4</b>
<b>2.1 PQRO QUE SE REALIZA ACTUALMENTE EN LOS TALLERES DE LA CIUDAD DE BUCARAMANGA</b>	<b>5</b>
2.1.1 Encuartación	5
2.1.2 Laminación o granallado	6
2.1.3 Ataque químico	6
2.1.4 Efluentes generados en el PQRO	7
<b>2.2 IMPACTO AMBIENTAL GENERADO POR LOS EFLUENTES DEL PQRO</b>	<b>8</b>
2.2.1 Normatividad Ambiental	9
<b>2.3 TECNOLOGÍAS PARA EL TRATAMIENTO DE LOS EFLUENTES DEL PROCESO DE REFINACIÓN QUÍMICA DE ORO CON ÁCIDO NÍTRICO</b>	<b>10</b>
2.3.1 Métodos convencionales para la remoción de metales pesados en medios acuosos	11
2.3.2 Electroprecipitación	13
2.3.3 Precipitación por cementación	15
2.3.4 Precipitación de hidróxidos metálicos insolubles	17
2.3.5 Precipitación asistida por coagulantes	20
2.3.6 Otras tecnologías en la remoción de metales pesados de aguas residuales	24
<b>3 ESTUDIO EXPERIMENTAL</b>	<b>26</b>
3.1 SELECCIÓN Y RECEPCIÓN DE EFLUENTES	27
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS VERTIMIENTOS LÍQUIDOS DEL PQRO	28
3.2.1 Parámetros de calidad del agua	28
3.2.2 Metales pesados	29
3.3 ANÁLISIS DE CARGA CONTAMINANTE DE LOS VERTIMIENTOS LIQUIDOS DEL PQRO	30
3.4 PARAMETROS DE RESPUESTA PARA LOS PROCESOS DE TRATAMIENTO UTILIZADOS	30

<b>3.4.1</b>	<b>Metales pesados</b>	<b>31</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Color</b>	<b>31</b>
<b>3.4.3</b>	<b>Turbiedad</b>	<b>31</b>
<b>3.5</b>	<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL DE LAS TECNOLOGÍAS SELECCIONADAS</b>	<b>31</b>
<b>3.5.1</b>	<b>Electroprecipitación</b>	<b>32</b>
<b>3.5.2</b>	<b>Precipitación por cementación de cobre con hierro</b>	<b>35</b>
<b>3.5.3</b>	<b>Neutralización – precipitación</b>	<b>36</b>
<b>3.5.4</b>	<b>Precipitación asistida por coagulantes</b>	<b>37</b>
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS EXPERIMENTALES Y SUS ANÁLISIS</b>	<b>41</b>
<b>4.1</b>	<b>RESULTADOS Y ANALISIS PARA EL PROCESO DE ELECTROPRECIPITACIÓN</b>	<b>41</b>
<b>4.2</b>	<b>RESULTADOS Y ANALISIS PARA EL PROCESO DE PRECIPITACION POR CEMENTACIÓN DE COBRE CON VIRUTA DE HIERRO</b>	<b>44</b>
<b>4.3</b>	<b>RESULTADOS Y ANALISIS PARA EL PROCESO DE NEUTRALIZACIÓN – PRECIPITACIÓN</b>	<b>46</b>
<b>4.4</b>	<b>RESULTADOS Y ANALISIS PARA EL PROCESO DE PRECIPITACIÓN ASISTIDA POR COAGULANTES</b>	<b>50</b>
<b>4.5</b>	<b>EVALUACION AMBIENTAL DEL PROCESO DESCONTAMINANTE DE LOS EFLUENTES DEL PQRO A PARTIR DE PRECIPITACION ASISTIDA POR COAGULANTES</b>	<b>54</b>
<b>4.6</b>	<b>DISEÑO CONCEPTUAL DEL PROCESO</b>	<b>56</b>
<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>63</b>
	<b>RECOMENDACIONES</b>	<b>65</b>
	<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>66</b>
	<b>ANEXOS</b>	<b>68</b>

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1.</b> Etapas del PQRO que se lleva a cabo actualmente en la ciudad de Bucaramanga	<b>5</b>
<b>Figura 2.</b> Diagrama acción-efecto-impacto para el PQRO	<b>8</b>
<b>Figura 3.</b> Tecnologías utilizadas en la descontaminación de efluentes generados por el PQRO	<b>11</b>
<b>Figura 4.</b> Solubilidad de metales en función del pH	<b>18</b>
<b>Figura 5.</b> Diagrama de cada una de la etapas desarrolladas en el estudio experimental	<b>26</b>
<b>Figura 6.</b> Esquema de las unidades que compone una celda electrolítica	<b>34</b>
<b>Figura 7.</b> Equipo utilizado para la prueba de jarras	<b>38</b>
<b>Figura 8.</b> Comparación de los porcentajes de cobre precipitado en cada una de las pruebas de cementación a diferentes tiempos de trabajo	<b>45</b>
<b>Figura 9</b> Concentración de metales pesados en el efluente al finalizar la precipitación con $\text{Ca(OH)}_2$ para diferentes valores de pH	<b>49</b>
<b>Figura 10.</b> Solución resultante del proceso de precipitación. a) Sin coagulante, b) Con coagulante	<b>51</b>
<b>Figura 11.</b> Porcentaje de remoción de carga metálica, turbiedad y color en el tratamiento de efluentes del PQRO utilizando sulfato férrico como coagulante	<b>51</b>
<b>Figura 12.</b> Porcentaje de remoción de carga metálica, turbiedad y color en el tratamiento de efluentes del PQRO utilizando sulfato ferroso como coagulante	<b>52</b>
<b>Figura 13.</b> Curvas de sedimentación para coagulación con sulfato férrico y sulfato ferroso a 500ppm	<b>53</b>

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 14.</b> Etapas propuestas para realizar el proceso descontaminante a los efluentes generados en el PQRO	<b>56</b>
<b>Figura 15.</b> Dimensiones de un sedimentador fondo cónico propuesto para la operación de mezclado en la etapa de coagulación - floculación del proceso de precipitación asistida por coagulantes	<b>57</b>
<b>Figura 16.</b> Agitador mecánico propuesto para la operación de mezclado en la etapa de coagulación - floculación	<b>61</b>

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 1.</b> Métodos convencionales para la remoción de metales pesados en efluentes	<b>12</b>
<b>Tabla 2.</b> Coagulantes mas usados en el tratamiento de aguas	<b>22</b>
<b>Tabla 3.</b> pH óptimo para el uso de coagulantes en tratamientos de aguas residuales	<b>23</b>
<b>Tabla 4.</b> Parámetros fisicoquímicos de los efluentes generados en el PQRO	<b>28</b>
<b>Tabla 5.</b> Concentración de los principales metales presentes en los efluentes del PQRO	<b>29</b>
<b>Tabla 6.</b> Concentración de los metales presentes en la muestras antes y después del procesos de electroobtención, aplicando una diferencia de potencial de 2V	<b>42</b>
<b>Tabla 7.</b> Porcentajes de recuperación de metales pesados después de realizar cada una de las pruebas de electroobtención	<b>43</b>
<b>Tabla 8.</b> Concentración de hierro y cobre en las soluciones del PQRO después de la cementación	<b>44</b>
<b>Tabla 9.</b> Porcentajes de cobre precipitado en cada una de las pruebas de cementación a diferentes tiempos de trabajo	<b>86</b>
<b>Tabla 10.</b> Concentraciones de los metales en estudio después de haber llevado a cabo el proceso de precipitación química con $\text{NH}_4\text{OH}$ , $\text{CaCO}_3$ , $\text{NaOH}$ y $\text{Ca}(\text{OH})_2$	<b>47</b>
<b>Tabla 11.</b> Concentración de metales pesados en la solución resultante del proceso de floculación a pH 9, con sulfato férrico y sulfato ferroso como coagulantes	<b>50</b>
<b>Tabla 12.</b> Caracterización fisicoquímica del efluente después de realizar el proceso de precipitación asistida por coagulantes y el respectivo parámetro de calidad para cada variable	<b>55</b>

<b>Tabla 13.</b> Clasificación de los grupos de incidencia para los efluentes resultantes del proceso descontaminante y el calculo de su respectivo ICC	<b>55</b>
<b>Tabla 14.</b> Descriptores de calidad para los ICC	<b>78</b>
<b>Tabla 15.</b> Ecuaciones para los rangos de calificación estándar de cada variable	<b>79</b>
<b>Tabla 16.</b> Grupos de importancia (GDI), sus variables y respectivos pesos de incidencia ambiental	<b>80</b>
<b>Tabla 17.</b> Escalas estándar para calificación del nivel de carga contaminante de los efluentes del proceso de refinación química de oro y plata con ácido nítrico en los talleres de Bucaramanga y su área metropolitana	<b>81</b>
<b>Tabla 18.</b> Concentración de iones metálicos presentes en los lodos producidos en el después del tratamiento fisicoquímico al efluente proveniente del PQRO, por adición de $\text{Ca(OH)}_2$ , a diferentes valores de pH.	<b>83</b>
<b>Tabla 19.</b> Normas utilizadas en la medición de parámetros fisicoquímicos.	<b>88</b>

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
<b>Anexo A</b> GENERALIDADES SOBRE METALES PESADOS	<b>69</b>
<b>Anexo B</b> DECRETO 1594 DEL 26 DE JUNIO DE 1984	<b>72</b>
<b>Anexo C</b> CALCULO DEL ICC (INDICE DE CARGA CONTAMINANTE)	<b>78</b>
<b>Anexo D</b> TRATAMIENTO Y APLICACIÓN DE LOS LODOS GENERADOS EN LOS PROCESOS FISICOQUIMICOS DE PRECIPITACION-COAGULACION.	<b>82</b>
<b>Anexo E</b> TABLA 9. PORCENTAJE DE COBRE PRECIPITADO EN CADA UNA DE LAS PRUEBAS DE CEMENTACION A DIFERENTES TIEMPOS DE TRABAJO	<b>86</b>
<b>Anexo F</b> METODO PARA ANALISIS DE LOS PARAMETROS DE CALIDAD DEL AGUA.	<b>86</b>
<b>Anexo G</b> TABLA 19. NORMAS UTILIZADAS EN LA MEDICION DE PARAMTROS FISICOQUIMICOS	<b>88</b>

## RESUMEN

**TITULO: TRATAMIENTO DESCONTAMINANTE DE LOS EFLUENTES GENERADOS EN EL PROCESO DE REFINACIÓN DE ORO CON ÁCIDO NÍTRICO\***

**AUTORES: AFRICANO CASTILLO LILIANA CAROLINA  
PINZON DÍAZ ROCÍO DEL PILAR \*\***

**PALABRAS CLAVE: refinación de oro, metales pesados, precipitación, remoción.**

### DESCRIPCIÓN

En la ciudad de Bucaramanga existen aproximadamente 27 talleres que se dedican a la refinación de oro con ácido nítrico, este proceso genera vertimientos con las siguientes concentraciones de metales pesados en solución: 27661 ppm de Cu, 282.5 ppm de Zn, 37.91 ppm de Ni, 29.39 ppm de Fe, 10.41 ppm de Pb y 1.59 ppm de Ag; los cuales proceden principalmente de la materia prima a refinar. Debido a las elevadas concentraciones de los metales anteriormente mencionados, el efluente producido no cumple con lo especificado por el decreto 1594 de 1984, para ser vertido al alcantarillado municipal.

En este trabajo se presenta un tratamiento fisicoquímico para reducir la concentración de metales pesados en los efluentes ácidos que generan los talleres de refinación de oro en la ciudad de Bucaramanga, de tal forma que sus parámetros característicos no sean perjudiciales para el medio ambiente y se ajusten a los límites que se establecen en la normatividad ambiental Colombiana.

La remoción de metales pesados se efectuó mediante la precipitación de hidróxidos metálicos insolubles por medio de la alcalinización de la solución con  $\text{Ca(OH)}_2$  y posterior adición de sustancias coagulantes tales como  $\text{FeSO}_4$  y  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Este último presentó un nivel de remoción entre el 90% y el 98% para los metales en estudio, 93% en remoción de color y turbiedad y una disminución superior al 90% en la acidez del efluente, ajustándose estos parámetros a los límites establecidos para aguas residuales industriales.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, M.Sc. Julio Elías Pedraza Rosas

## ABSTRACT

**TITLE: TREATMENT TO REDUCE THE CONTAMINATION OF WASTEWATER GENERATED BY GOLD REFINEMENT PROCESS WITH NITRIC ACID.\***

**AUTHORS: AFRICANO CASTILLO LILIANA CAROLINA  
PINZON DÍAZ ROCÍO DEL PILAR \*\***

**KEY WORDS: gold refinement, heavy metals, precipitation, removal.**

### DESCRIPTION

In Bucaramanga city exists approximately 27 factories that are dedicated to the gold refinement with nitric acid. This process generate wastewater with the following heavy metals concentrations in solution: 27661 ppm of Cu, 282.5 ppm of Zn, 37.91 ppm of Ni, 29.39 ppm of Fe, 10.41 ppm of Pb and 1.59 ppm of Ag; which mainly come from the raw materials to be refined. Because of high concentration of metals previously mentioned, that wastewater doesn't fulfill with 1594 Decree of 1984 in order to be spilled to the local sewer system.

This work presents a chemical physics treatment to reduce the heavy metal concentration in the acid water, generated by gold refinement factories in the city of Bucaramanga in order to see that characteristics parameters aren't damaging the environment and they adjust to the Colombian environmental law.

The heavy metals removal, was carried out by metals hydroxide precipitation by means of alcalinization with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and later addition of coagulating substances such us  $\text{FeSO}_4$  and  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . The last one displayed a removal level for heavy metals between 90% and 98%, 93% in removal of color and turbidity and a drop of the acidity more than 90%, adjusting them to the limits established by industrial wastewater.

---

\* Degree work

\*\* Physical-Chemical Engineering Faculty, Chemical Engineering, M.Sc. Julio Elías Pedraza Rosas

## INTRODUCCIÓN

Generalmente en Colombia los procesos que intervienen en la elaboración de una joya de oro parten desde la extracción y beneficio hasta la refinación y el pulimento de la pieza, por medio de procedimientos netamente artesanales, con bajo control ambiental y mínimas normas de seguridad para el personal que labora en este oficio<sup>1</sup>.

El proceso de refinación química hace referencia a la purificación del oro, en la cual se retiran los metales que contaminan la aleación, aumentando su quilataje y por ende su costo. Este procedimiento inicia con la etapa de encuarte, en la cual se funden tres partes de cobre por una de oro, produciendo una aleación que luego de aumentar su área superficial en láminas o granallas, es sumergida en una solución de ácido nítrico en exceso, el cual disuelve todos los metales que se encuentran aleados, sin afectar al oro presente. De este proceso se obtiene como producto principal, oro de alta pureza y además se originan dos corrientes residuales: vapores nitrosos generados durante el ataque químico de la pieza metálica y un residuo líquido de elevada acidez y altas concentraciones de metales pesados: 27661 ppm de Cu, 282,5 ppm de Zn, 37,91 ppm de Ni, 29,39 ppm de Fe, 10,41 ppm de Pb y 1,59 ppm de Ag, las cuales exceden considerablemente los límites máximos permisibles, por la normatividad ambiental colombiana, expuesta en el decreto 1594 de 1984. Finalmente, esta solución contaminada es vertida a las redes de alcantarillado municipal sin ningún tratamiento descontaminante<sup>2</sup>.

Entre los procesos conocidos para la elaboración de una pieza de oro, el de refinación química es uno de los más trabajados en la ciudad de Bucaramanga. Según los datos reportados por el Centro de Desarrollo Productivo de Joyería (CDP), existen aproximadamente 27 talleres que se dedican a la refinación de oro, sin embargo se cree que la cifra excede casi 3 veces la reportada por esta entidad. Estos talleres se encuentran distribuidos por toda la ciudad tanto en sectores residenciales como comerciales. Por la forma como operan, debido a la falta de estandarización y de capacitación de las personas que laboran en este oficio, el volumen de los efluentes generados por este sector industrial, es altamente significativo para el cuerpo de agua municipal, ocasionando efectos nocivos al medio ambiente y alterando el equilibrio ecológico debido a que no se realiza un tratamiento a los efluentes antes de ser descargados al alcantarillado.

Por esta razón en conjunto con Conciencias, el Centro de Desarrollo Productivo de Joyería de la ciudad de Bucaramanga y la UIS, se ha desarrollado este trabajo de grado donde se pretende mitigar el impacto ambiental que presentan los efluentes a la ciudad de Bucaramanga y su área metropolitana, por medio de alternativas descontaminantes, enfocadas principalmente a la remoción de metales pesados en solución.

De las alternativas planteadas se seleccionó según criterios técnicos, económicos y ambientales, un tratamiento que contempla la neutralización e insolubilización, floculación y sedimentación, de los hidróxidos metálicos, por adición de agentes precipitantes y coagulantes a la solución contaminada. Los criterios de selección del mejor coagulante fueron el nivel de remoción de los metales en estudio, la disminución de color y turbiedad y la mejor curva de sedimentación del precipitado generado durante el proceso. Se experimentaron dos tipos de coagulantes, sulfato ferroso y sulfato férrico.

Este último presentó más del 98% de remoción de metales pesados en estudio, 93% de remoción de turbiedad y color, así como la disminución en más del 90% en la acidez del efluente, ajustándose todos estos parámetros, a los límites establecidos por la normatividad ambiental para vertimientos líquidos en alcantarillados. Además de los excelentes resultados obtenidos con esta tecnología, la precipitación asistida por coagulantes se proyecta como una alternativa descontaminante de fácil evaluación y montaje, que gracias a su viabilidad económica, puede ser aplicada a corto plazo a los talleres de refinación de oro de la ciudad de Bucaramanga.

## 2. CONCEPTOS TEÓRICOS

El Proceso Químico de Refinación de Oro (PQRO) con ácido nítrico, es una actividad que se basa en la purificación del oro, ampliamente desarrollada en la ciudad de Bucaramanga y su área metropolitana.

Actualmente se encuentran registrados en el CDP (Centro de Desarrollo Productivo) de joyería, aproximadamente 27 talleres que se dedican a la refinación de oro. Sin embargo se cree que la cifra real excede casi tres veces la reportada por esta entidad. Estos talleres se encuentran distribuidos por toda la ciudad tanto en sectores residenciales como comerciales<sup>3</sup>. Por la forma como operan, debido a la falta de estandarización y de capacitación de las personas que laboran en este oficio, el volumen de los efluentes generados por este sector industrial, es altamente significativo para el cuerpo de agua municipal, ocasionando efectos nocivos al medio ambiente y alterando el equilibrio ecológico debido a que no se realiza un tratamiento a los efluentes antes de ser vertidos al alcantarillado.

Estos efluentes son soluciones remanentes generadas en el PQRO, con elevada acidez, ricas en metales pesados y tóxicos en altas concentraciones, las cuales exceden los valores permisibles para vertimientos en alcantarillados, según la norma ambiental vigente, decreto 1594 de 1984<sup>2</sup>.

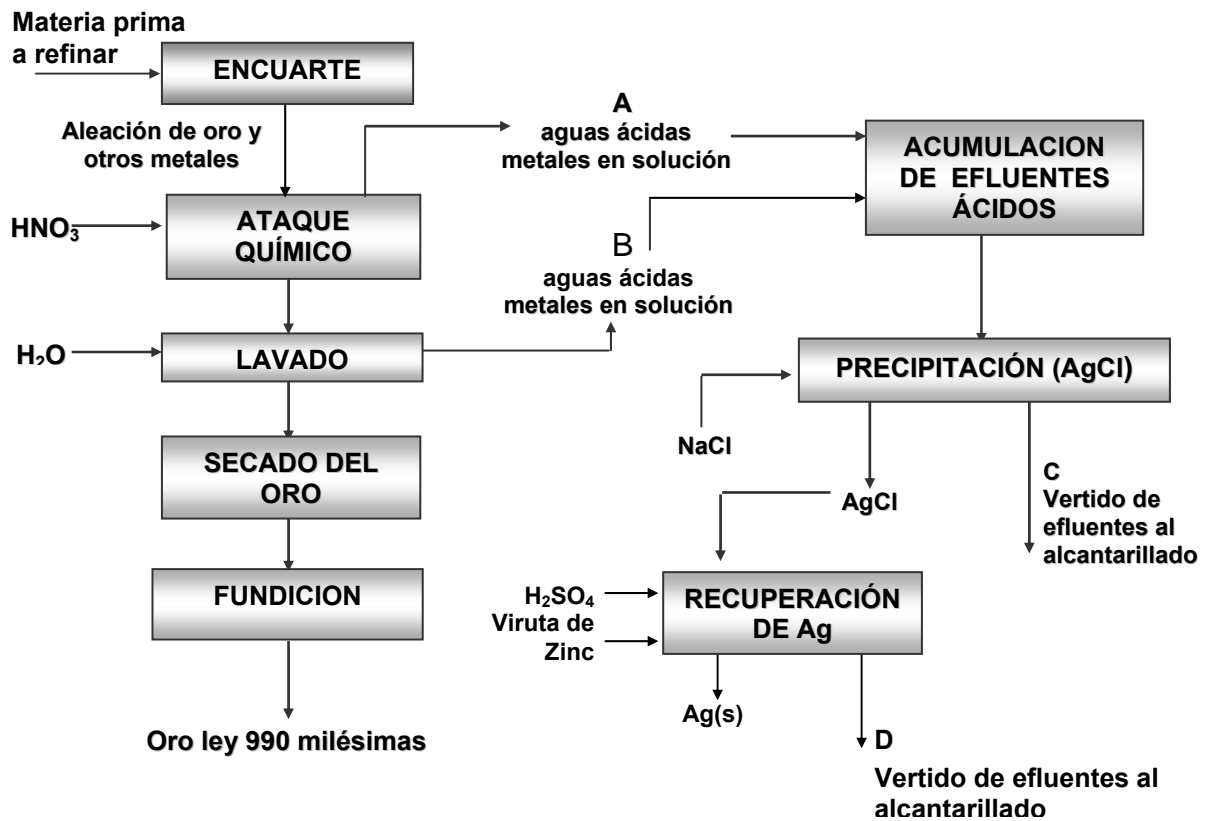
Con la finalidad de explicar la procedencia de los efluentes generados en este proceso, a continuación se presentan las diferentes etapas del PQRO.

En el PQRO se hace una remoción de los metales que contaminan el oro. Por lo general, en la mayoría de los talleres de refinación, llevan a cabo este proceso a partir de retal de oro de joyería, de mina y oro deteriorado comúnmente de 18 quilates.

## 2.1 PQRO QUE SE REALIZA ACTUALMENTE EN LOS TALLERES DE LA CIUDAD DE BUCARAMANGA.

En la Figura 1 se presenta un esquema con las diferentes etapas del PQRO, que se lleva a cabo actualmente en la ciudad de Bucaramanga.

Figura 1. Etapas del PQRO que se lleva a cabo actualmente en la ciudad de Bucaramanga



El PQRO con ácido nítrico consta de tres etapas: encuartación, granulación o laminado y ataque químico que serán expuestas a continuación:

**2.1.1 Encuartación.** La encuartación es un procedimiento mediante el cual se reduce la ley del oro por medio de una aleación con cobre del material a refinar. El material preferido para encuarte es cobre por ser un metal económico. Antes de proceder a la aleación con el cobre, se le hace un breve análisis de la pieza con el

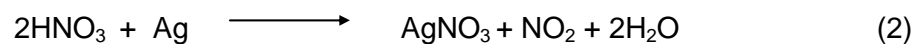
fin de saber la pureza o título de ésta, luego se pesa una cantidad de cobre equivalente a tres veces el peso del oro, es decir el oro debe ser la cuarta parte del total de la aleación. Posteriormente se llevan estos dos metales a fundición para formar una aleación con título comprendido entre 250 y 285 milésimas. Esta proporción se basa en el hecho que los metales comunes y la plata que acompaña al oro en las aleaciones de 250 milésimas, son fácilmente atacables por el ácido nítrico, puro o diluido. Si el contenido de oro es superior a 285 milésimas, la aleación no será totalmente atacada. Es decir a mayor título de la aleación el ataque será menos efectivo. En el caso contrario el oro después del ataque se verá reducido a un fino polvo que va a requerir mayor atención en la decantación del ácido<sup>4</sup>.

**2.1.2 Laminación o granallado.** La granulación o granallado y el laminado, hace referencia a una transformación del material con el fin de obtener una mayor área superficial que facilitará el contacto del ácido nítrico con los átomos de cobre metálico que acompañan al oro. Para el caso de las granallas, la aleación proveniente del encuarte aun sin solidificarse, se vierte sobre un recipiente con agua fría, haciendo que se formen pequeños gránulos de esta aleación debido a un choque térmico. El laminado consiste en realizar una transformación física de la aleación por acción de unos rodillos para así obtener una fina lámina muy delgada, que permitirá aumento del área de contacto con el ácido nítrico.

**2.1.3 Ataque químico.** El ácido nítrico disuelve los metales que se encuentran en la aleación y no ejerce acción alguna sobre el oro. El ataque químico, consiste en la reacción producto de la adición de una solución de ácido nítrico a la pieza ya encuartada y granulada. Inmediatamente se producirá una reacción muy violenta con desprendimiento de vapores nitrosos, de colores rojos parduscos, tóxicos y muy corrosivos. Al cabo de unos minutos se deja reposar la aleación, luego se decanta y se retira la solución ácida de coloración verde / azulosa, debida a la presencia de iones metálicos en solución, principalmente a la presencia de cobre, plata y níquel; los residuos decantados se someten nuevamente a la acción del ácido nítrico. Esta operación se repite hasta que la solución remanente no presente cambio de color. Este proceso se realiza suministrando calor al recipiente donde tiene lugar la reacción, con el fin de acelerar el proceso.

En el proceso del ataque químico, se obtienen dos productos: el residuo sólido decantado que es el oro, el cual queda particulado y que luego de lavarlo y secarlo es llevado a fundición con el fin de obtener una pieza de oro de aproximadamente 99% de pureza o ley de 990 milésimas. El otro residuo es la solución ácida remanente que contiene todos los metales que estaban aleados al oro antes del ataque químico. La mayoría de veces, a esta solución remanente se le realiza la recuperación de la plata que está en solución, debido a que es un valor agregado que se puede obtener de este residuo. Esta recuperación se realiza adicionando cloruro de sodio a la solución, para precipitar cloruro de plata, el cual se reduce con zinc en medio ácido para obtener plata metálica.

Algunas de las reacciones que se presentan durante el proceso de ataque químico son las siguientes:



**2.1.4 Efluentes generados en el PQRO.** En el ataque químico, las proporciones de agua – ácido, varían iniciando desde 3:1 donde se disuelve la mayor cantidad de metales debido a que el poder de disolución del ácido nítrico aumenta cuando está en baja proporción. Cuando la solución ácida esta agotada, ya no produce burbujeo y la producción de vapores nitrosos es pequeña; se deja enfriar esta solución, para luego ser decantada y con el residuo repetir el proceso. En este punto se almacenan los efluentes, soluciones ácidas agotadas, en recipientes para realizar posteriormente la recuperación de la plata (puntos A y B Figura 1).

La solución pobre en plata es vertida al alcantarillado en el punto C. En el punto D se presenta una producción de efluentes ácidos que contienen cloruro de zinc después de haberse recuperado la plata de la solución y que son descargados directamente al alcantarillado como se observa en la Figura 1.

## 2.2 IMPACTO AMBIENTAL GENERADO POR LOS EFLUENTES DEL PQRO

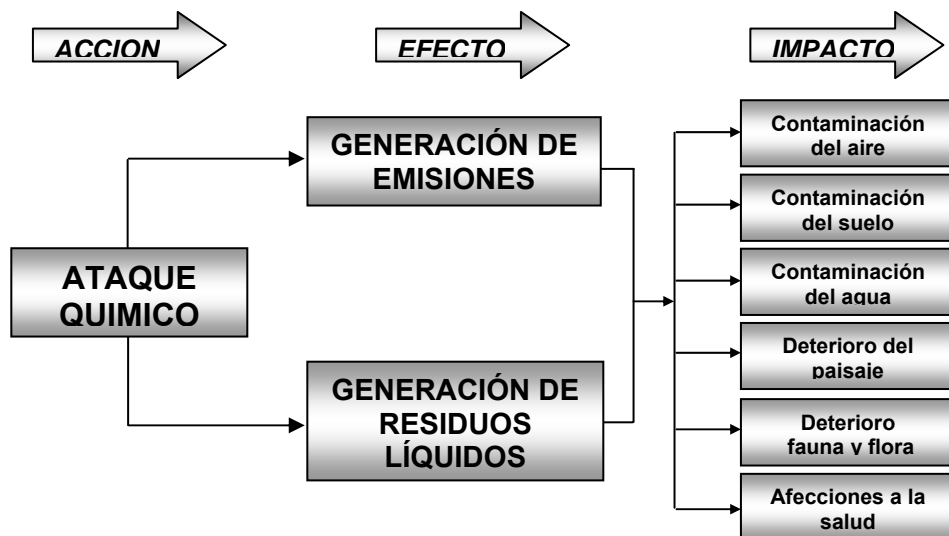
Para el presente trabajo se utilizaron los efluentes del punto C de la Figura 1.

Estos efluentes provienen del taller que refina la mayor cantidad de oro en la ciudad de Bucaramanga y por lo tanto es el taller que genera los más altos volúmenes de estos efluentes.

Como se mencionó anteriormente, después de la refinación del oro, los efluentes producidos tienen un alto contenido de metales pesados y una elevada acidez, siendo estos los parámetros más incidentes, que afectan en alta proporción al medio ambiente y a la salud\*.

En la Figura 2 se presentan algunos impactos ambientales causados por el PQRO

**Figura 2. Diagrama acción - efecto – impacto para el PQRO**



El ataque químico presenta disolución de metales, produciendo altas cantidades de óxidos nitrosos y residuos líquidos con elevada acidez, los cuales pueden modificar el equilibrio ecológico, presentando los siguientes impactos ambientales: contaminación del aire que puede generar enfermedades por inhalación de vapores de sustancias altamente tóxicas; contaminación del suelo, contaminación del agua

---

\* Ver Anexo A

cuando los efluentes son descargados a las redes de alcantarillado, deterioro del paisaje, deterioro de fauna y flora y afecciones a la salud.

La problemática generada por contaminación de metales pesados en efluentes es bastante complejo, ya que los agentes contaminantes son variados, las fuentes de procedencia son diversas y las rutas seguidas por los distintos contaminantes, casi siempre escapan al control necesario para evitar efectos indeseados sobre el entorno natural y urbano, por tanto se hace necesario que los entes vinculados con esta problemática realicen un pretratamiento a sus aguas residuales con el propósito que cumplan con la normatividad ambiental vigente antes de ser descargadas al sistema de agua municipal.

**2.2.1 Normatividad ambiental.** En nuestro país, se han implantado programas de control de vertimientos industriales y se ha exigido el cumplimiento adecuado de la legislación ambiental. Estos programas comprenden las normas nacionales y locales, a las cuales se limitan las concentraciones y cargas de sustancias contaminantes en las descargas líquidas<sup>6</sup>. En Colombia, los instrumentos regulatorios han estado en vigencia desde 1984 cuando fue expedido el decreto 1594, el cual ha sido el principal medio para controlar la contaminación de agua en el país, y que fue utilizado durante el desarrollo del presente trabajo, para llevar los parámetros respuesta de los efluentes provenientes del PQRO a límites permisibles.

- *(Decreto 1594 de 1984) Límites Permisibles Basados en el establecimiento de Porcentajes de Remoción de Carga Contaminante.* Considera el cumplimiento de las normas básicas o mínimas sobre vertimientos (Decreto 1594/84). Estas requieren que todo usuario industrial remueva un porcentaje definido de carga orgánica y de sólidos. Establece también las normas de vertimiento para toda descarga al alcantarillado, en donde limita las descargas de carga orgánica, de sólidos, la concentración de aceites y grasas, concentración de metales pesados y el rango apropiado de pH.

---

<sup>6</sup> Ver anexo B

También en este decreto se determinan los criterios de calidad admisible para la destinación del recurso agua: consumo, uso agrícola, uso pecuario, uso recreativo y uso estético, entre otros.

El cumplimiento del decreto 1594 de 1984 es el requerimiento mínimo que las autoridades ambientales deben exigir a los usuarios del recurso hídrico en todo el país.

Paralelo al decreto 1594 de 1984 para el desarrollo de este trabajo, se han utilizado los Índices de Carga Contaminante (ICC), desarrollados y diseñados en el trabajo de grado<sup>3</sup>, realizando las respectivas adecuaciones para los efluentes provenientes del PQRO.

- *Índice de Carga Contaminante (ICC)*. Es una herramienta que permite valorar aproximadamente la contaminación generada por los efluentes del PQRO una vez se ha llevado a cabo el tratamiento descontaminante propuesto en el presente estudio.

Para la determinación del ICC, se tuvieron en cuenta las variables fisicoquímicas del efluente resultante, con el objetivo de mostrar su efecto contaminante y su posible incidencia en los vertidos\*.

### **2.3 TECNOLOGÍAS PROPUESTAS PARA EL TRATAMIENTO DE LOS EFLUENTES DEL PQRO CON ÁCIDO NÍTRICO.**

Las descargas de efluentes al final de los procesos, con elevados contenidos de acidez y metales pesados en solución, representa un deterioro del medio ambiente e indica un desarrollo deficiente del proceso debido a las pérdidas de materiales que pueden ir en estos efluentes. Por tales motivos los tratamientos descontaminantes de los efluentes así como la recuperación y reciclado de metales pesados se

---

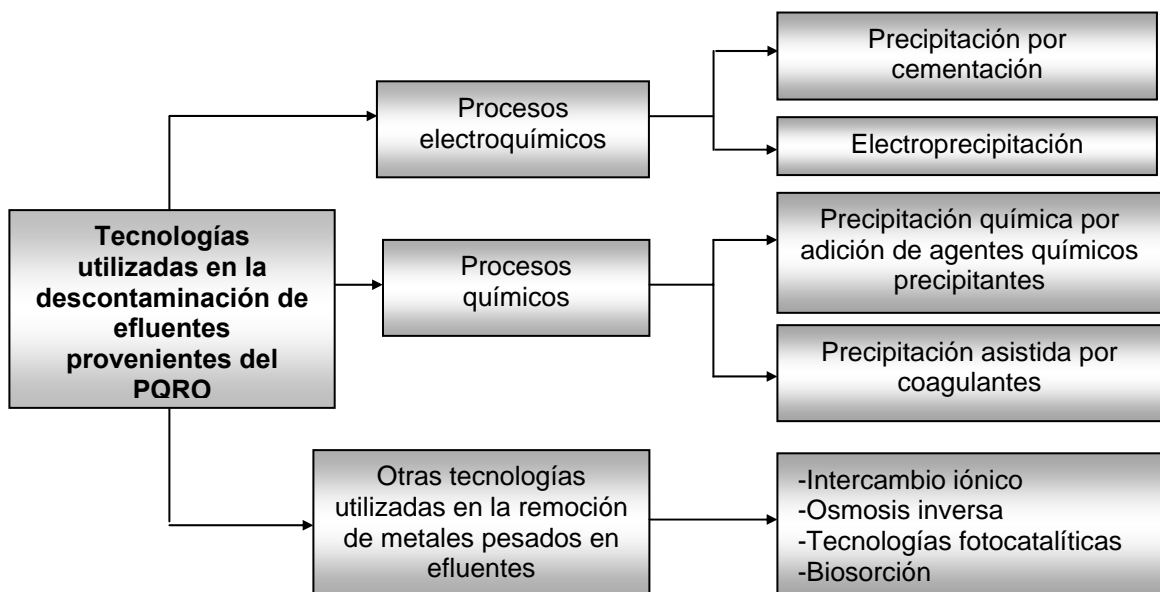
\* Ver anexo C

convierte en un tema atractivo para desarrollar tecnologías y procedimientos encaminados a este fin.

En esta sección se presentará una revisión teórica de los procesos que pueden ser utilizados para el tratamiento de efluentes con metales pesados en solución, iniciando con la consideración de algunos métodos convencionales para la remoción de metales pesados. La selección de las tecnologías a estudiar, se fundamentó en el conocimiento de la metodología usada por el artesano joyero y la caracterización fisicoquímica de las aguas residuales en cuestión.

En la Figura 3 se realiza un bosquejo de las tecnologías que se utilizaron como herramienta para el desarrollo del presente trabajo.

**Figura 3. Tecnologías utilizadas en la descontaminación de efluentes generados por el PQRO**



**2.3.1 Métodos convencionales para remoción de metales pesados en medios acuosos.** Los métodos convencionales para remoción de los principales contaminantes inorgánicos<sup>7</sup> como el Cu, Zn, Ni, Fe, Pb, Mn y Ag se citan en la Tabla

1. Estos metales son los que presentan mayor influencia en los efluentes del PQRO debido a sus elevadas concentraciones.

**Tabla 1. Métodos convencionales para la remoción de metales pesados en efluentes**

<b>METALES</b>	<b>METODOS CONVENCIONALES PARA REMOCIÓN METALES PESADOS</b>
COBRE	Precipitación química con cal o soda cáustica a un pH de 9,0 a 10,3 Evaporación intercambio iónico Electrodialisis Oxidación Alcalinización
ZINC	Precipitación química con cal o soda a pH de 9,0 a 9,5 y superiores a 11.
NIQUEL	Precipitación química con cal a pH superiores a 9,5. Requiere sedimentación prolongada y filtración.
HIERRO	El sistema típico consiste en oxidar el $Fe^{++}$ a $Fe^{+++}$ , llevarlo y precipitarlo como hidróxido insoluble (jarosita) a pH 7,0. A pH elevado puede solubilizarse el ión férrico, formando el complejo $Fe(OH)_4^-$ .
PLOMO	Precipitación química con cal a pH entre 9 y 10.
MANGANESO	Comúnmente se utiliza la precipitación química con ayuda de coagulación a un pH mayor de 9,4. Se convierte el ión manganeso a óxido e hidróxido insoluble. Para su separación se utiliza la sedimentación acompañada de filtración.
PLATA	Evaporación Coprecipitación con cloruro férrico Intercambio iónico

En la Tabla 1 se aprecia que los métodos convencionales convergen al uso de tecnologías fisicoquímicas como la precipitación con modificación de pH, debido a la adición de agentes químicos como cal o soda cáustica. Así mismo, se observa que a pH superiores a 7 se da inicio a la formación de hidróxidos metálicos.

A continuación se exponen las tecnologías hidrometalúrgicas planteadas, de las cuales se describe la electrodeposición y la cementación como alternativas para disminuir la concentración de metales que se encuentran disueltos en las soluciones de estudio.

**2.3.2 Electroprecipitación.** Es una precipitación por reducción electrolítica para recuperar en forma pura y selectiva metales que se encuentran en solución. Este proceso consiste en recuperar un metal desde una solución debidamente acondicionada (electrolito) y depositarlo en un cátodo utilizando un proceso de electrolisis<sup>8</sup>.

La celda consta de un ánodo insoluble y un cátodo sumergidos en un electrolito, que están conectados a un generador de corriente eléctrica continua o fuente de voltaje. Se hace circular, a través de la disolución electrolito, una corriente eléctrica continua de baja intensidad, entre el ánodo y el cátodo. De esta manera los iones del metal de interés (cationes), son atraídos por el cátodo y se depositan sobre él. Las impurezas pueden quedar disueltas en el electrolito o también precipitar en residuos o barros anódicos<sup>9</sup>.

El fenómeno químico que puede presentarse en la electroobtención es una reacción de reducción que se da por la presencia de un depósito metálico en el cátodo y una reacción de oxidación en el ánodo, generalmente la oxidación del agua a oxígeno. Con esto se concluye que en los procesos de electrolisis, la aplicación de una corriente eléctrica produce una reacción química.

La dirección de los electrones, por el exterior, va del ánodo al cátodo y por el interior del cátodo al ánodo, es decir la corriente entra por el ánodo y sale por el cátodo.

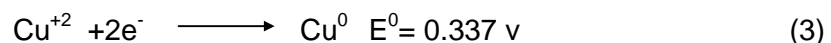
- *Variables que afectan la electrodeposición*

➤ **Densidad de corriente.** Esta regula el espesor y la calidad del depósito. Es la principal variable ya que de ella depende en gran proporción los costos de producción.

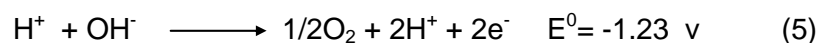
- Concentración del electrolito. A bajas concentraciones se mejora la producción de polvo, debido a que cuando más diluido es el electrolito las partículas son más finas. Un incremento en la concentración del electrolito aumentaría la cantidad de corriente que se requiere para el depósito del metal.
- Temperatura. Aumentando la temperatura se aumenta la tasa de crecimiento de los cristales, favoreciendo la formación de un depósito grueso.
- Agitación del electrolito. Al aumentar el grado de agitación, mayores son los tamaños de partícula depositados. Esto se debe a que se disminuye el espesor de capa límite, lo que determina mayor velocidad de difusión.
- *Reacciones electroquímicas del proceso.* Para que una reacción electroquímica proceda, basta con aplicar una FEM, fuerza electromotriz, que equivale a la suma de los voltajes requeridos por las reacciones anódicas y catódicas, respectivamente<sup>8</sup>.

Durante la electroobtención de cobre de soluciones de nitrato de cobre se pueden presentar las siguientes reacciones:

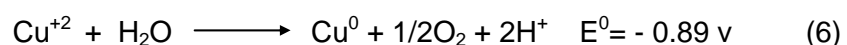
En el cátodo:



En el ánodo:



La reacción completa es la suma:



Pero este valor calculado (potencial teórico), se da en condiciones estándar, es decir bajo concentraciones 1 molar, por la que no hay circulación de corriente.

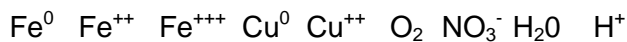
Para considerar la situación real hay que tener en cuenta algunos requerimientos como son sobrevoltaje y las concentraciones de los reactantes. Para el caso del proceso de los efluentes del PQRO, el cálculo del potencial real que se debe aplicar a la celda se desarrolló en el capítulo de experimentación.

**2.3.3 Precipitación por cementación.** Es la precipitación de un metal desde una solución acuosa, que se produce por efecto de la presencia de otro metal. En este proceso el metal precipitado usualmente se deposita sobre el metal añadido<sup>8</sup>.

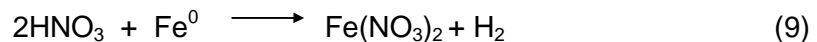
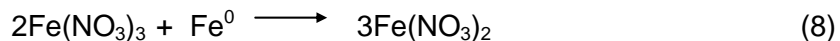
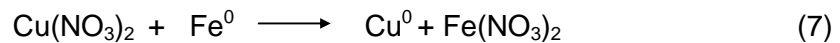
El proceso se basa en el potencial de electrodo que tengan los metales involucrados. El metal con potencial de electrodo más alto tiene mayor tendencia a la oxidación y pasará a la solución, el metal que tenga el menor potencial positivo se reducirá y precipitará.

Este proceso ha sido pionero en la recuperación de cobre a partir de su cementación con hierro<sup>10</sup>.

- *Termodinámica de la cementación de cobre con hierro.* Para el caso de la cementación de cobre desde una solución de nitrato de cobre, por adición de hierro metálico, se tienen los siguientes componentes como participantes:



A continuación se muestran algunas de las reacciones principales que se presentan en la cementación de cobre con hierro en soluciones de nitrato de cobre:

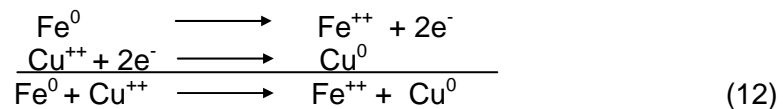


La reacción 7, presentada anteriormente, es la deseada y el consumo estequiométrico es de 0,88Kg de Fe / Kg Cu producido.

La reacción 7, se puede escribir de forma siguiente, sólo con las especies que reaccionan y con su respectivo potencial de celda <sup>9</sup> :



En estas reacciones se observa que el potencial del hierro es más alto y por lo tanto tenderá a la oxidación y se disolverá anódicamente, mientras que el proceso catódico estará a cargo de la reducción del cobre  $\text{Cu}^{++}$  a  $\text{Cu}^0$ , como se puede observar en las siguientes semirreacciones:



El potencial de la celda queda:  $0,440 \text{ V} - (-0,337 \text{ V}) = 0,777 \text{ V}$

Además según el  $\Delta G^0$  de la reacción:  $-nFE^0 = -2 \cdot 96.500 \cdot 0,777 = -149,961 \text{ kJ/mol}$  ó  $-35,81 \text{ Kcal/mol}$ , se confirma que la reacción es espontánea y termodinámicamente favorable.

- *Factores más importantes que afectan la cementación.* Los factores más importantes a tener en cuenta durante un proceso de cementación son: agitación, temperatura, pH y granulometría del hierro<sup>8</sup>.

La agitación es un factor muy importante debido a que las partículas sólidas en constante movimiento, presentan un mayor contacto con los iones del  $\text{Cu}^{++}$ , lo que hace que se presente una mayor reducción de  $\text{Cu}^0$  y evita que el hierro no se consuma en su totalidad.

Aunque la reacción de cementación de cobre con hierro sea exotérmica, el suministrar calor hace que se disminuya el tiempo de reacción y por tanto aumente la velocidad de ésta; a su vez, el consumo de hierro se ve incrementado por el aumento de temperatura.

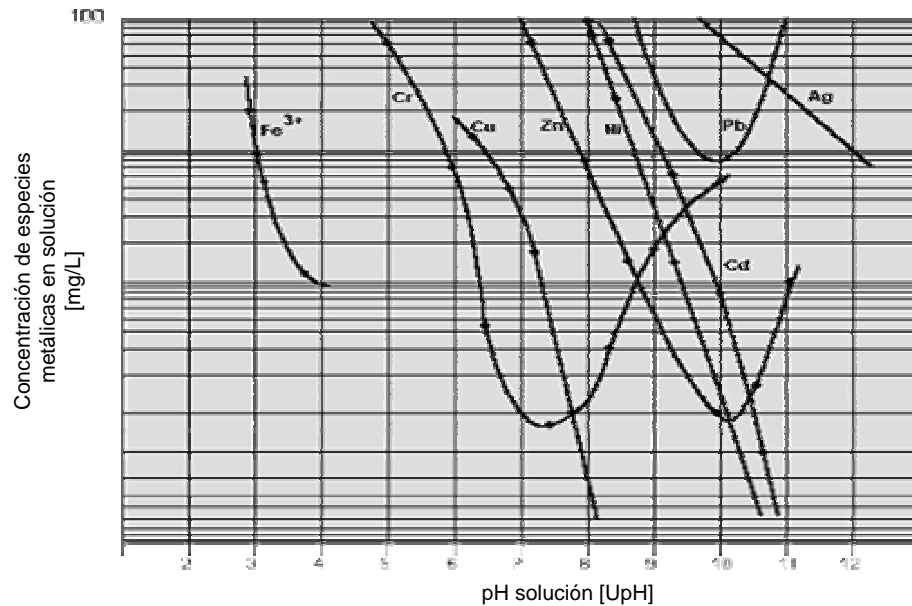
Según estudios realizados por Biswas y Reid, se descubrió que el consumo de hierro en exceso es menor por encima de valores de 2,5 de pH, debido a que un sistema con una elevada acidez presenta una disolución del hierro en el ácido, el cual no reacciona en el proceso de cementación<sup>10</sup>.

La granulometría del hierro es muy importante debido a que una área superficial alta aumenta la depositación del cobre sobre el hierro, la cual se presenta en partículas de menor granulometría, además, una partícula de hierro de una elevada granulometría al estar totalmente recubierta de cobre evita que el área superficial oculta, reaccione. Finas partículas, granulometrías pequeñas aumentan la eficiencia del proceso debido a que todo el hierro se ha consumido.

**2.3.4 Precipitación de hidróxidos metálicos insolubles.** Esta es una de las tecnologías más usadas para remover iones solubles de los metales. El proceso consiste en la insolubilización de un ión metálico 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, por adición de algún agente precipitante<sup>11</sup>. Entre los agentes más comunes utilizados se encuentra la soda cáustica y la cal, como se mencionó en los métodos convencionales de remoción de metales pesados. También se tiene el carbonato de calcio y el hidróxido de amonio. Son compuestos de carácter básico que llevan el efluente ácido al pH de mínima solubilidad de cada uno de los metales en cuestión (producto de solubilidad, Kps) permitiendo la formación de los hidróxidos insolubles de los metales.

De la Figura 10 se puede observar que existen algunos metales como el Cr, Zn y Pb que son solubles en condiciones alcalinas y ácidas, estos metales son denominados anfóteros debido a 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.

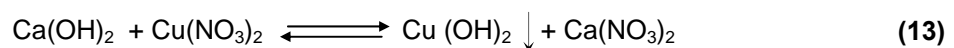
**Figura 4. Solubilidad de metales en función del pH**



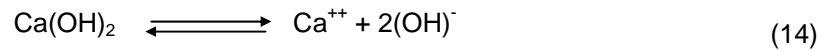
- *Principio del producto de solubilidad Kps.* Para éste proceso fisicoquímico, se tiene en cuenta la constante del producto de solubilidad del compuesto (Kps), debido a que los hidróxidos precipitan cuando el producto de las concentraciones de los iones disueltos, elevados a su respectiva potencia, supera el valor del Kps.

En el caso del cobre, para los efluentes a tratar, éste se encuentra en solución en grandes concentraciones de  $\text{Cu}^{+2}$ . A medida que se adiciona el agente precipitante el cual aporta los iones  $\text{OH}^-$ , aumenta la concentración de éstos en la solución, haciendo que las concentraciones de los iones  $\text{Cu}^{++}$  y  $\text{OH}^-$  se igualen y su producto aumente. Cuando este producto es mayor que el Kps, existe una solución sobresaturada y precipita el hidróxido de cobre tratando de disminuir la concentración de los iones y haciendo que el producto iónico sea igual al Kps<sup>13</sup>.

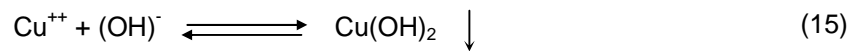
Para las reacciones de precipitación se toma como ejemplo la precipitación del hidróxido de cobre con hidróxido de calcio:



El hidróxido de calcio como agente precipitante aporta los iones  $\text{OH}^-$ , para la formación de hidróxido de cobre:



Los iones  $\text{OH}^-$ , y el  $\text{Cu}^{++}$  reaccionan precipitando el hidróxido de cobre:



La constante de ionización  $K_i$  del hidróxido de cobre corresponde al producto de las concentraciones de los iones del compuesto disociado, sin haber llegado a un equilibrio, está dado por:

$$K_i = [\text{Cu}^{++}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

Y la constante del producto de solubilidad  $K_{ps}$ , tiene un valor específico ya determinado, equivalente al producto de las concentraciones de los iones del compuesto disociado cuando las concentraciones en el equilibrio sean iguales:

$$K_{ps} = 5,6e^{-20} = [\text{Cu}^{++}] \cdot [\text{OH}^-]^2 \quad \text{cuando} \quad [\text{Cu}^{++}] = [\text{OH}^-]^2$$

Si el producto de la concentración iónica es menor que el  $K_{ps}$ , no hay precipitación.

De igual manera para la precipitación de los iones metálicos restantes como Ni, Fe, Zn, Pb, Ag y Mn, presentes en los vertimientos, se aplica el mismo principio del producto de solubilidad anteriormente descrito.

- *Lodos producidos.* En esta última tecnología se ha mencionado la remoción de los metales pesados por adición de algunos agentes químicos como son los precipitantes permitiendo la formación de hidróxidos metálicos insolubles. Estos hidróxidos precipitados pueden llegar a ser un problema ambiental si no se realiza una adecuación o un posible tratamiento posterior. Es por esta razón que se presentan alternativas viables para uso y disposición de estos lodos generados durante el proceso descontaminante\*.

---

\* Ver anexo D

**2.3.5 Precipitación asistida por coagulantes.** El proceso que se lleva a cabo mediante la insolubilización de los hidróxidos de los metales presentes en el efluente del PQRO, puede formar soluciones coloidales que no son decantables ni filtrables. Este estado coloidal se puede desestabilizar por la adición de coagulantes, los cuales neutralizan la carga superficial de los coloides (coagulación), permitiendo su unión en grandes flóculos decantables (floculación), para acelerar la precipitación y lograr una mejor separación de las fases sólidas y líquidas<sup>14</sup>.

A continuación se van a explicar algunos conceptos importantes de esta tecnología como son la coagulación, la floculación, coloides, los tipos de coagulantes que existen y a los cuales se centró este estudio, el pH óptimo de trabajo y el ensayo de jarras la cual es la prueba que se utiliza en el desarrollo de este proceso.

- *Coagulación.* La coagulación inicia en el mismo instante en que se agregan los coagulantes al agua y tarda solamente fracciones de segundo. Básicamente consiste en una serie de reacciones físicas y químicas entre los coagulantes, la superficie de las partículas, la alcalinidad del agua y el agua misma.

El fenómeno de barrido o sobresaturación de la concentración de coagulantes en el agua es el que se produce durante la coagulación convencional de metales pesados en aguas residuales. Consiste en la adición de una concentración alta de coagulante que exceda su límite de solubilidad en el agua, para que así se precipiten los hidróxidos de los metales y se forme una masa esponjosa que atrape en su caída a los coloides y a las partículas suspendidas<sup>15</sup>.

- *Floculación.* Es la etapa en la cual las partículas floculadas se reúnen en una red, formando puentes de una superficie a otra y enlazando las partículas individuales en aglomerados. La floculación es estimulada por un mezclado lento que agrupa poco a poco los flóculos; si el mezclado es muy intenso los rompe y raramente se vuelven a formar en su tamaño y fuerza óptima. Además de incrementar el tamaño de las partículas del flóculo, este proceso también afecta la naturaleza física de los

lodos y las lechadas floculadas, desecándose con mayor rapidez en virtud de la estructura gelatinosa del flóculo<sup>14</sup>.

Al estudiar la floculación se deben tener en cuenta las siguientes características:

- El tipo de energía usada para producir la agitación
  - El gradiente de velocidad.  $G$ .
  - El tiempo de detención.  $t_0$
- { Hidráulica  
Mecánica

Estos dos últimos varían según el tipo de agua a tratar y se deben hallar experimentalmente. El tiempo de detención es el tiempo que dura la floculación, es decir el tiempo en el cual se forman los flóculos una vez se disminuye la velocidad de agitación de la mezcla; el gradiente de velocidad  $G$  se refiere a la intensidad de agitación que se le comunica a la masa líquida para compactar el flóculo disminuyendo su grado de hidratación, lo que permite una alta eficiencia en la fase de separación (sedimentación - filtración)<sup>17</sup>.

- *Coloide*. Son sólidos finamente divididos que no sedimentan por la simple acción de la gravedad, pero que pueden removerse del agua mediante coagulación, filtración o acción biológica<sup>18</sup>.

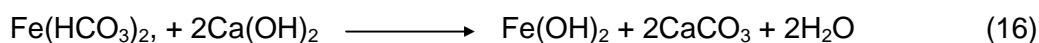
- *Coagulantes*. Los coagulantes son sales de hierro y aluminio que actúan como coagulantes y floclantes al ser añadidos al agua. Los mas usados se muestran en la tabla 2.

**Tabla 2. Coagulantes más usados en tratamientos de aguas\***

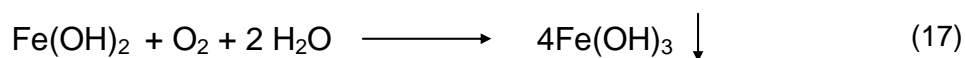
AGENTE QUÍMICO	FORMULA	PESO MOLECULAR
Sulfato de aluminio	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 H_2O$	882,0
Sulfato ferroso	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	278,0
Cloruro férrico	$FeCl_3$	162,1
Sulfato férrico	$Fe_2(SO_4)_3$	400,0
Cal	$Ca(OH)_2$	74,0

El sulfato férrico y el sulfato ferroso deben usarse en combinación con cal. El sulfato férrico se utiliza en aguas ácidas en un amplio rango de pH entre 3.5 y 11, mientras el sulfato ferroso se usa para agua turbia, fuertemente alcalina, con pH superior a 8 y es por tanto inadecuado para tratar agua blanda, especialmente si su contenido de color es alto ya que la alcalinidad interfiere con la remoción de color.

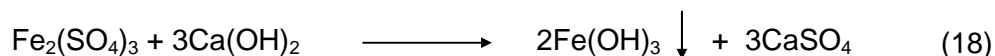
El sulfato ferroso reacciona con la alcalinidad del agua para formar bicarbonato ferroso  $Fe(HCO_3)_2$ , el cual es bastante soluble y al adicionar cal tiene lugar la siguiente reacción:



Finalmente, mediante el oxígeno disuelto del agua:



El sulfato férrico en adición de cal presenta la siguiente reacción:




---

\* Tomado de Teoría y Práctica de la purificación de agua. ARBOLEDA, Jorge. Santa Fe de Bogotá. Tomo I.

Las sales de hierro tienen su ventaja sobre las sales de aluminio porque forman un floculo más pesado y de mayor velocidad de asentamiento y porque pueden trabajar en un rango de pH mucho más amplio. Debido a esto, en el presente trabajo sólo se considero el estudio teórico de las sales de hierro, así como para la elección del coagulante utilizado en la etapa del desarrollo experimental.

- *pH óptimo para coagulación.* El pH es uno de los factores de mayor importancia y efecto sobre el proceso de coagulación, debido a que éste afecta la solubilidad de los precipitados formados por el hierro y el aluminio, así como al tiempo requerido para formación de floculos y la carga sobre las partículas coloidales. En la Tabla 3 se presentan los rangos de pH óptimos utilizados para algunos coagulantes.

**Tabla 3. pH óptimo para el uso de coagulantes en tratamientos de aguas residuales\***

COAGULANTE	pH
Sulfato de aluminio	4-7
Sulfato ferroso	>8.5
Cloruro férrico	3.5-6.5 y >8.5
Sulfato férrico	3.5-7.0 y >9.0

Los valores de pH presentados en la Tabla 3, son los valores aproximados de diferentes coagulantes para cierto tipo de efluentes sin embargo se requiere de ensayos experimentales para determinar el verdadero valor de pH óptimo.

- *Ensayo de jarras.* El ensayo de jarras consiste en simular el proceso de coagulación-floculación, en vasos de precipitado. Este sistema puede determinar los siguientes parámetros:

---

\* Tomado de Acuiquímica. Romero, J.

- ✓ Determinación de dosis óptima mediante evaluaciones cualitativas, como el tamaño del floculo y el tiempo inicial de formación del floculo; evaluaciones cuantitativas como las determinaciones físicas (turbiedad y color); y las determinaciones químicas como pH, alcalinidad y metales pesados en solución.
  
- ✓ Determinación de la velocidad de sedimentación en las jarras.
  
- ✓ Determinación de la influencia del pH en la coagulación.

**2.3.6 Otras tecnologías en la remoción de metales pesados de aguas residuales.** Actualmente la investigación está a la vanguardia en el desarrollo de las técnicas y tratamientos de aguas con alto contenido de metales pesados. A continuación se presentan algunas tecnologías que avanzan actualmente en la remoción de metales pesados.

• **Intercambio iónico.** El intercambio iónico es un proceso de remoción de aniones o cationes específicos disueltos en el agua, a través de su reemplazo por aniones o cationes provenientes de un medio de intercambio, natural o sintético con el que se pone en contacto. Este proceso es muy eficaz en la remoción de metales pesados, especialmente cuando se usan resinas quelantes, que facilitan el desprendimiento de los metales y permite una recuperación de los mismos en casi un 100%.

• **Ósmosis inversa.** Es un proceso esencialmente físico para remoción de iones y moléculas disueltos en el agua, en el cual por medio de altas presiones se fuerza el paso de ella a través de una membrana semipermeable de porosidad específica, reteniéndose en dicha membrana los iones y moléculas de mayor tamaño.

• **Tecnologías fotocatalíticas.** Es una tecnología muy valiosa para la recuperación selectiva de metales nobles presentes en residuos industriales junto con otros metales preciosos o comunes o con otras especies químicas. Los tratamientos fotocatalíticos pueden convertir las especies iónicas en su forma sólida metálica y depositarlas sobre la superficie del semiconductor, o bien transformarlas en

especies solubles. Al final del proceso, la especie metálica puede ser extraída de la suspensión por procedimientos mecánicos o químicos.

- *Biosorción*. Hace referencia a la captación de metales que lleva a cabo la biomasa completa viva o muerta a través de mecanismos fisicoquímicos como la adsorción y el intercambio iónico. Esta tecnología se basa en la utilización de microorganismos como biosorbentes de metales pesados. Muchas levaduras, hongos, algas, bacterias y cierta flora acuática tienen la capacidad de concentrar metales a partir de soluciones acuosas diluidas y acumularlas dentro de la estructura microbiana.

### 3. ESTUDIO EXPERIMENTAL

En ésta sección se presenta la metodología utilizada para el desarrollo experimental del presente estudio, la cual incluye la selección y caracterización del efluente a tratar, la definición de los parámetros de respuesta a evaluar y la descripción etapa por etapa de las tecnologías empleadas como alternativas descontaminantes de los efluentes ácidos generados en el PQRO.

A continuación se presenta un esquema de las etapas del desarrollo experimental que se llevaron a cabo durante la realización de este trabajo.

**Figura 5. Diagrama de cada una de las etapas desarrolladas en el estudio experimental**



Como se puede visualizar en la Figura 5, se inició caracterizando la muestra fisicoquímicamente con el propósito de conocer la carga contaminante de la misma y con base en esto, experimentar por separado las diferentes tecnologías químicas y electroquímicas planteadas. Al finalizar la experimentación con cada tecnología se evaluó su eficiencia, por medio de los parámetros de respuesta escogidos previamente para cada uno de los procesos desarrollados.

A continuación se realizará una descripción detallada de las etapas y procedimientos descritos en la Figura 5.

### **3.1 SELECCIÓN Y RECEPCIÓN DE EFLUENTES**

Para el desarrollo del presente trabajo se requirió de un volumen de agua residual generado directamente por los talleres de refinación de oro de la ciudad de Bucaramanga. Según el trabajo de grado realizado por Mendiola y Guerrero<sup>3</sup>, en el cual se analizó un número de talleres que trabajaban en este oficio, se encontró que el taller identificado con el número 006, purificaba las más altas cantidades de oro en comparación con los otros talleres visitados y por tanto generaba un gran volumen de efluente con altas concentraciones de metales pesados en solución. Debido a lo anterior, los efluentes generados en el taller No 006 fueron utilizados como materia prima en el desarrollo experimental de este trabajo.

Se procedió a realizar una serie de visitas a este taller con el fin de observar la frecuencia de producción del efluente, encontrándose volúmenes aleatorios de los mismos, ya que el proceso de refinación de oro depende en gran proporción de las temporadas del año, en las cuales aumenta la demanda de material a refinar. Lo anterior deja entrever que este no es un proceso continuo y por lo tanto no es posible tener un caudal representativo del efluente que es vertido al alcantarillado.

En la Figura 1 se mostró el diagrama de los efluentes generados en el PQRO, donde se puede observar que la corriente seleccionada esta ubicada en el punto C de dicho esquema, debido a que ésta es la que se desecha finalmente una vez se ha realizado la precipitación de la plata como AgCl.

Posterior a la selección y recepción de efluentes se efectuó la caracterización fisicoquímica, etapa que será expuesta a continuación.

### 3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS VERTIMIENTOS LÍQUIDOS DEL PQRO

Con el fin de realizar la caracterización de los efluentes generados en el PQRO, se procedió a realizar una caracterización de las sustancias más incidentes en este tipo de vertimiento, como son los metales pesados y los parámetros característicos de calidad del agua.

**3.2.1 Parámetros de calidad del agua.** Consisten en una serie de análisis físicos, químicos y biológicos realizados a las muestras de agua de vertimientos y consumo humano. Algunos de estos parámetros físicos son: sólidos totales, temperatura, conductividad, turbidez, color, olor y sabor. Y algunos de los parámetros químicos son: DBO, DQO, pH, acidez, cloruros, oxígeno disuelto, dureza, nitritos y nitratos.

En la Tabla 4 se encuentran listados los parámetros de calidad del agua que se analizaron al efluente generado en el PQRO bajo los métodos descritos en el *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*<sup>\*</sup>.

**Tabla 4. Parámetros fisicoquímicos de los efluentes generados en el PQRO**

PARÁMETRO	UNIDAD	VALOR	Decreto 1594/84
Color	Pt/Co	2800	-
Conductividad	mS/cm	922	-
Turbidez	FTU	520	-
Oxígeno disuelto	mg/l	4,7	-
Temperatura	°C	25	<40
Ph	UpH	<0,5	5-9
Acidez	mg/l CaCO <sub>3</sub>	122400	Remoción > 50% en carga
Cloruros	mg/l Cl <sup>-</sup>	69450	-
Nitritos	mg/l	0,05	-
Sólidos totales	mg/l	105769	Remoción > 50% en carga

<sup>\*</sup> Ver anexo G

En esta caracterización no se tienen reportadas las variables relacionadas con la materia orgánica, establecida como DBO y DQO, debido a que estos parámetros no están presentes en los efluentes por las mismas características del proceso de refinación. Lo mismo sucede con las características bacteriológicas, por ser soluciones muy hostiles para el crecimiento microbiano.

**3.2.2 Metales Pesados.** Debido a las condiciones ácidas presentes en las aguas residuales generadas en PQRO, existe gran disolución de metales pesados tales como: cobre, zinc, níquel, hierro, plomo, manganeso y plata.

En la Tabla 5 se encuentra una lista de la concentración de estos metales, determinada por el método de Absorción Atómica de Llama en un equipo Perkin Elmer 2380 a la longitud de onda establecida para la lectura adecuada de cada uno de los metales. A su vez se presentan las concentraciones de estos metales con sus respectivos límites permisibles por la norma ambiental.

**Tabla 5. Concentración de los principales metales presentes en los efluentes del PQRO.**

<b>METALES</b>	<b>Valor [ppm]</b>	<b>Decreto 1594/84 [ppm]</b>
Cobre	27661	3
Zinc	282	2
Níquel	37,91	2
Hierro	29,39	-
Plomo	10,41	0,5
Oro	4,62	-
Plata	1,59	0,5
Manganeso	0,32	0,2

### **3.3 ANÁLISIS DE CARGA CONTAMINANTE DE LOS VERTIMIENTOS LÍQUIDOS DEL PQRO**

Como se puede observar en la Tabla 5, la mayoría de parámetros determinados al vertimiento en estudio, sobrepasan los límites permisibles establecidos por el decreto 1594 de 1.984, de forma tal que la norma es excedida en la siguiente proporción:

Cobre: 9220 veces sobre la norma

Níquel: 18,9 veces sobre la norma

Zinc: 56,5 veces sobre la norma

Plomo: 31,51 veces sobre la norma

Plata: 3,26 veces sobre la norma

Manganeso: 1,6 veces sobre la norma

La solución de ácido nítrico presenta una elevada concentración de 2,44 N con un pH inferior a 0,5 y posee un color azul intenso debido al cobre en solución.

### **3.4 PARÁMETROS DE RESPUESTA PARA LOS PROCESOS DE TRATAMIENTO UTILIZADOS.**

Teniendo en cuenta las características físicas y químicas encontradas en los efluentes generados en el proceso de refinación de oro con ácido nítrico, se establecieron parámetros de respuesta de los procesos estudiados para el tratamiento de los vertidos, con el fin de evaluar el rendimiento de los mismos respecto a sus características fisicoquímicas.

Los parámetros empleados para tal fin fueron los de mayor incidencia en el efluente como: metales pesados, color y turbiedad. Estos dos últimos se tuvieron en cuenta solo en los procesos químicos experimentados.

**3.4.1 Metales pesados.** La presencia de metales pesados como: Cu, Zn, Ni, Fe, Pb, Ag y Mn en los efluentes del PQRO, se debe a la procedencia de la materia prima manipulada para este proceso, debido a que el oro proviene de mina o del retal de los talleres de joyería de la ciudad de Bucaramanga y su área metropolitana.

**3.4.2 Color (Pt/Co).** Las causas más comunes del color del agua son la presencia de hierro, manganeso y cobre coloidal o en solución; el contacto del agua con desechos orgánicos en diferentes estados de descomposición, y la presencia de taninos, ácido húmico y algunos residuos industriales. El color natural en el agua existe principalmente por efecto de partículas coloidales cargadas negativamente; debido a esto, su remoción puede lograrse con ayuda de un coagulante de una sal de ion metálico como  $Al^{+++}$  o  $Fe^{+++}$ . El color se mide conjuntamente con el pH, pues la intensidad del color depende del pH.

**3.4.3 Turbiedad (NTU).** La turbiedad es una propiedad óptica presentada por una suspensión, que hace que la luz sea reemitida y no transmitida a través de los sólidos suspendidos. La causa de la turbidez en las aguas es debida al este material en suspensión y a la materia orgánica e inorgánica finamente dividida.

Los valores de turbidez sirven para determinar el grado de tratamiento requerido por una fuente de agua cruda, su filtrabilidad y consecuentemente, la efectividad de los procesos de coagulación, sedimentación y la tasa de filtración más adecuada, así como para determinar la potabilidad del agua.

### **3.5 DESARROLLO EXPERIMENTAL DE LAS TECNOLOGÍAS SELECCIONADAS**

La eficiencia de los procesos llevados a cabo en este trabajo se mide con respecto a la disminución de la concentración de los iones metálicos en solución, una vez que

se han desarrollado experimentalmente cada uno de ellos. De ésta forma, para cada proceso se considera la concentración final de los metales en solución como la principal variable respuesta.

**3.5.1 Electroprecipitación.** Este proceso se ve afectado por los siguientes parámetros: diferencia de potencial, densidad de corriente, concentración inicial de metal en el electrolito, agitación, volumen de solución, pH, tiempo de residencia, distancia electrodos y tamaño de los electrodos.

Para el desarrollo experimental de esta tecnología se realizaron los ensayos con modificación de los valores de pH como variable independiente, manteniendo constante los demás parámetros que afectan al proceso. Los rangos de operación utilizados, para dicha variable fue el siguiente: 0,5- 7,0.

El valor de voltaje usado, fue seleccionado según los cálculos siguientes, ya que el potencial de celda real requerido no supera los 2 V.

Para el cálculo del potencial teórico de una reacción electroquímica se puede considerar la ley de Nerst:

$$E_{\text{Rxn teórico}} = E^{\circ} - \left[ \frac{RT}{nF} \right] * \ln \frac{(a_P)^x}{(a_R)^y}$$

(19)

Donde:

$E^{\circ}$  : Potencial estándar del sistema

T : Temperatura en Kelvin

n : numero de electrones transferidos

F : Constante de Faraday

$a_P$  : actividad de productos; en este caso de iones  $H^+$

$a_R$  : actividad de reactivos; en este caso de iones  $Cu^{++}$

x, y : Coeficientes de la ecuación electroquímica

Ya se conoce el valor de  $E^{\circ} = -0.89v$ , calculado teóricamente en el Capítulo 2. Tomando las concentraciones reales en el efluente: 30g/L de  $Cu^{+2}$  (0.47M) y 106g/L

de  $\text{HNO}_3(2M)$ . Se tiene el valor de  $F = 96500$  coulombs; número de electrones intercambiados = 2; Temperatura =  $25^\circ\text{C}$  (298K),  $R = 8.314\text{J/mol.K}$ , se obtiene:

$$E_{\text{Rxn teóric}} = -0.89 - 0.027 = -0.917 \text{ v}$$

El potencial de reacción negativo indica que la reacción debe proceder de derecha a izquierda, es decir, el cobre se disolverá espontáneamente. Como la reacción deseada es la que se da de izquierda a derecha, no ocurrirá espontáneamente si no se aplica una fuerza externa: fuerza eléctrica. Esta fuerza deberá tener signo contrario:

$$E_{\text{Rxn teóric}} = 0.917 \text{ v, este es el valor de potencial de reacción teóric}$$

Pero realmente para que ocurra la reacción, se requiere de una adición de potencial externo, el cual es la suma de los sobrepotenciales de ánodo y cátodo ( $E_{\text{sobrepotencial a/c}}$ ); la suma de las caídas de potencial debido a la resistencia ohmica en el electrolito, la cual depende de la conductividad de la solución  $E_{\text{IR}}$  y de la caída de voltaje procedente de la resistencia en los contactos  $E_{\text{contactos}}$ .

Para el calculo del potencial real, según bibliografía\*  $E_{\text{sobrepotencial a/c}} = 0,05 + 0,65\text{v} = 0,7\text{v}$ ;  $E_{\text{IR}} = 0,20\text{v}$  y  $E_{\text{contactos}} = 0,15\text{v}$

$$E_{\text{Rxn real}} = E_{\text{Rxn teóric}} + E_{\text{sobrepotencial a/c}} + E_{\text{IR}} + E_{\text{contactos}} = 1,96 \text{ v}$$

Para garantizar la aplicación de este voltaje se tomo un valor de 2V como potencial para llevar a cabo las respectivas pruebas.

- **Materiales y reactivos.** Para los ensayos de electroprecipitación se empleó una celda electrolítica con electrodos de acero inoxidable austenítico AISI 316, dos

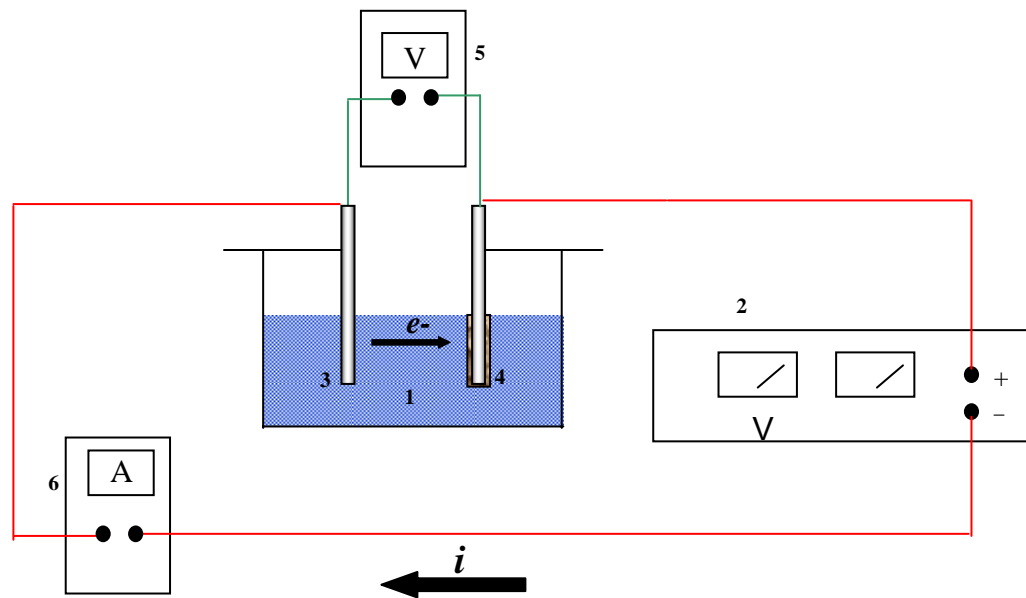
---

\* DOMIC. 2001

multímetros adaptados, uno como amperímetro y el otro como voltímetro, ambos de referencia HC-3500T, una fuente de voltaje Hewlett Packard 6264 B de 0-20V; 0-20 A, un sistema de agitación que consta de una placa de agitación magnética, Kika Labortechnik y las respectivas conexiones.

A continuación se presenta un esquema del sistema de electroprecipitación, con sus respectivos equipos y conexiones:

**Figura 6. Esquema de las unidades que conforman una celda electrolítica**



1. Electrolito (solución de trabajo)
2. Fuente de voltaje
3. Ánodo
4. Cátodo
5. Voltímetro
6. Amperímetro

• **Procedimiento.** Antes de llevar a cabo los ensayos correspondientes a esta tecnología se adicionó soda cáustica a cada una de las muestras con el fin de aumentar el pH de las mismas. Para cada ensayo se utilizó un volumen de muestra de 200 ml y se indujo corriente a través del circuito aplicando una diferencia de potencial durante un tiempo de 30 minutos y agitando constantemente a una

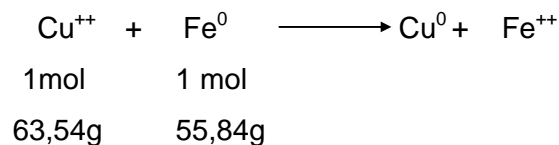
velocidad de 100 rpm. A este procedimiento se realizó el respectivo duplicado para cada una de las pruebas.

**3.5.2 Precipitación por cementación de cobre con hierro.** Aunque este no es un proceso descontaminante, ayuda a disminuir la concentración de cobre en la solución. En el desarrollo experimental se tuvieron en cuenta las siguientes variables: agitación y granulometría de la viruta de hierro. Se tomó como variable respuesta: la concentración de cobre, debido a que este metal se encuentra en mayor concentración y por lo tanto es el que puede presentar mayor remoción después del proceso.

- **Materiales y reactivos.** Para el desarrollo de esta tecnología se utilizaron 300ml de muestra en un vaso de precipitado de 500ml, una placa de agitación magnética SCHOTT SLR para proporcionar agitación al sistema, una balanza METLER AE240, un espectrofotómetro Perkin Elmer 2380 para medir la concentración de los iones metálicos en solución y como agente cementante viruta de hierro en dos granulometrías con serie Tyler malla 20 y 50.

- Cálculo de cantidad de hierro requerida en la cementación.

Para determinar la cantidad de viruta de hierro que se debe adicionar a los 300 ml de muestra a tratar en el proceso cementante, se partió de la siguiente relación estequiométrica:



Según esta relación 63,54g de cobre reaccionan exactamente con 55,84g de hierro; para poder determinar la cantidad de hierro que reacciona estequiométricamente con el cobre de la muestra es necesario conocer la cantidad de éste presente en los 300 ml de solución a tratar. Para tal fin se tuvo en cuenta la concentración de cobre

determinada previamente en la caracterización fisicoquímica del efluente, según la cual en un litro de solución hay 27,66g de cobre. Por tanto en los 300ml de muestra a cementar deben haber 8,29g de cobre que según la relación estequiométrica reaccionan exactamente con 7,28g de viruta de hierro.

Para asegurar que la reacción se llevará a cabo completamente, se adicionó un exceso del 30% de la cantidad estequiométrica de viruta de hierro calculada teóricamente.

- **Procedimiento.** Se realizaron las siguientes pruebas:

- Sin agitación - viruta de hierro malla 50 y malla 20. En un vaso de precipitado se adicionaron 300ml de muestra, a la cual se le agregó el peso de la viruta de hierro determinado teóricamente y se dejó cementar por un tiempo de 180 minutos.

- Con agitación (300 rpm) - viruta de hierro malla 50 y 20. Se lleva a cabo el mismo procedimiento anterior pero se utiliza una placa de agitación a 300 rpm para proporcionar mayor contacto entre las partículas y acelerar así el proceso de cementación. Ambas granulometrías fueron experimentadas por separado.

Durante el desarrollo de cada una de las pruebas anteriores, se tomaron muestras de 25 ml cada 30 minutos después de una hora de cementación, con el fin de determinar por absorción atómica la concentración de Cu y Fe a lo largo del proceso. Cabe resaltar que todas las pruebas se realizaron por duplicado.

**3.5.3 Neutralización - precipitación.** En el desarrollo experimental se tuvieron en cuenta las siguientes variables: pH, volumen y tipo de precipitante. Se tomó como variable respuesta: la concentración de los siguientes metales pesados Cu, Ni, Ag, Zn, Mn, Fe y Pb.

Estas variables respuesta se escogieron de acuerdo a los parámetros de calidad para aguas residuales expuestos en el decreto 1594 de 1984.

- **Materiales y reactivos.** Para el desarrollo de esta tecnología se utilizó un vaso de precipitado, una pipeta graduada de 25 ml para adicionar el agente precipitante a la solución, un pHmetro METLER-TOLEDO MP 120, un espectrofotómetro Perkin Elmer 2380 para medir la concentración de los iones metálicos en solución y una placa de agitación magnética Kika Labortechnik, la cual le proveía agitación al sistema.

Como precipitantes se utilizaron soluciones de hidróxido de sodio (NaOH), Carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>), hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH) e hidróxido de calcio Ca(OH)<sub>2</sub>, las cuales fueron preparadas para todas las experiencias a una concentración 2M. Todos los reactivos utilizados fueron de grado comercial.

- **Procedimiento.** Los ensayos se llevaron a cabo adicionando por separado cada uno de los agentes precipitantes a 70 ml de la muestra en estudio. Para cada sustancia precipitante se realizó una prueba a pH 5, 6, 7, 8 y 9 con su respectivo duplicado.

Posteriormente se realizó una filtración al vacío para separar el precipitado de la solución remanente y a esta última se le evaluó por absorción atómica de llama, la concentración de los iones metálicos en solución después de la precipitación.

El proceso se desarrolló en forma discontinua, con velocidad de agitación constante a 300 rpm y a temperatura ambiente.

**3.5.4 Precipitación asistida por coagulantes.** Este procedimiento se realizó en un equipo de prueba de jarras donde se simuló el proceso de neutralización-precipitación, coagulación-floculación y sedimentación.

- **Materiales y reactivos.** A continuación se describen los equipos y reactivos utilizados en esta experimentación.

➤ Equipo de prueba de jarras. En la Figura 7, se presenta una fotografía del dispositivo utilizado marca PETROCO que consta básicamente de un sistema de agitación con control de velocidades por medio de un indicador digital; también consta de paletas que son sumergidas en 6 vasos de precipitado creando turbulencia simultáneamente en cada uno de estos. Este dispositivo además posee un sistema de iluminación en la base de los vasos que facilita la observación el proceso de floculación.

**Figura 7. Equipo utilizado para la prueba de jarras**



➤ Tipo de jarra. Como jarras de coagulación se usan vasos de precipitado, generalmente de 1 a 2 litros, así como jarras rectangulares tipo Hudson\*, de 2 litros en acrílico transparente. El tipo de jarra utilizado en el desarrollo de la experimentación fueron vasos de precipitado de 1 litro.

---

\* Tomado de Teoría y practica de la purificación de agua. ARBOLEDA, Jorge. Santa Fe de Bogotá.  
Tomo I.

➤ Equipos para determinación de parámetros fisicoquímicos. Los equipos utilizados para la medición de los parámetros fisicoquímicos al efluente antes y después de llevar a cabo el tratamiento fueron: El espectrofotómetro Perkin Elmer 2380 para medición de la concentración de los iones metálicos en solución, un pHmetro METLER-TOLEDO MP 120 y el equipo marca Hach DR/2000 para la medición de color y turbiedad.

➤ Coagulantes. La elección del coagulante utilizado en la experimentación se realizó con base en estudios teóricos extraídos de la bibliografía<sup>11</sup>, para el tratamiento químico de aguas residuales de características similares a las del efluente generado en el PQRO. Los coagulantes seleccionados para el desarrollo de esta etapa fueron: sulfato ferroso y sulfato férrico debido a las razones ya mencionadas en el marco teórico, a su buen rendimiento y bajo costo.

Para cada uno de los coagulantes se prepararon soluciones patrones al 10% agregando 100g de coagulante a un volumen de agua destilada de 1000ml. El ensayo de prueba de jarras se llevó a cabo diluyendo 10ml de la solución patrón hasta completar 100ml con agua destilada, obteniéndose una solución del 1% que fue preparada diariamente para cada uno de los ensayos.

• **Procedimiento.** Una vez finalizado el proceso de neutralización, se seleccionó el valor de pH al cual se obtuvo la máxima precipitación de metales, para utilizarlo en la determinación de la concentración óptima de coagulante con la finalidad de producir la mejor remoción en carga metálica, turbiedad y color; este procedimiento se realiza por medio del método convencional de jarras fijando el valor de pH mientras se varía la concentración de coagulante.

A continuación se presentan los pasos a seguir para realizar la prueba de jarras con el fin de obtener de la concentración óptima de coagulante:

➤ Se colocaron 0,5 L de la muestra previamente caracterizada en cada una de las seis jarras.

- Se adicionó  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (comercial) hasta obtener un pH de 9.0 unidades, ya que este pH fue el que presentó los mejores resultados en el proceso de neutralización-precipitación desarrollado previamente.
- Se prepararon las soluciones de coagulantes en un rango entre 300-800 mg/l.
- Se inició el funcionamiento del sistema de agitación ajustando la velocidad a 100 rpm durante 1 minuto, después de adicionar el coagulante profundamente dentro del líquido con ayuda de una jeringa de 10 ml.
- Al cabo de este tiempo, se disminuyó la velocidad de rotación de las paletas a 40 rpm por un tiempo de 30 minutos.
- Se suspendió la agitación y se realizaron las determinaciones fisicoquímicas extrayendo muestras del sobrenadante después de un periodo de decantación de una hora.
- Se determinó la concentración que produce la mejor remoción por medio del análisis de los parámetros analizados en el punto anterior.
- Este procedimiento se llevó a cabo por separado para cada una de las sales de hierro seleccionadas como coagulantes en el capítulo anterior.

## **4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y SU ANÁLISIS**

A continuación se presentan los resultados más significativos y el análisis de los mismos, para cada una de las tecnologías propuestas en el capítulo de experimentación. Posteriormente se determinará el índice de carga contaminante\* sugerido por Mindiola y Guerrero<sup>3</sup>, al proceso que haya sido seleccionado como alternativa descontaminante de los efluentes generados en el PQRO.

La eficiencia de cada una de las tecnologías que se expondrán en este capítulo, se determinó de acuerdo al porcentaje de remoción de cobre en la solución, debido a que este metal presenta la concentración más elevada de los iones metálicos disueltos en el efluente.

Al finalizar este capítulo se planteará un breve diseño conceptual de la tecnología que reportó los mejores resultados en cuanto a remoción de carga metálica, color y turbiedad.

### **4.1 RESULTADOS Y ANÁLISIS PARA EL PROCESO DE ELECTROPRECIPITACIÓN**

Los resultados de las concentraciones de los diferentes iones metálicos antes y después de llevar cabo el proceso de electroprecipitación a diferentes valores de pH y a un potencial de 2V, se muestran en la Tabla 6. También están los valores de las concentraciones de los metales en solución de la muestra original, es decir del efluente sin tratar y los valores que exige la norma ambiental colombiana en el decreto 1594/84.

---

\* Ver anexo C

**Tabla 6. Concentraciones de los metales presentes en las muestras antes y después del proceso de electroprecipitación aplicando una diferencia de potencial de 2 voltios.**

pH	Punto de muestreo	Concentración de metales pesados [ppm]						
		Cu	Ni	Zn	Fe	Pb	Ag	Mn
<0,5	Efluente	27661	37,91	282	29,39	10,41	1,59	0,32
0,5	a	23080	17,66	147,40	14,70	6,65	0,64	0,09
	d	15552	19,82	145,00	42,52	6,50	0,51	0,76
2,0	a	12504	19,28	131,65	4,49	5,95	0,33	0,11
	d	12504	17,93	129,65	18,98	5,88	0,26	0,41
4,0	a	3573	15,13	123,94	0,16	3,98	0,16	0,19
	d	3418	17,13	121,52	4,86	3,21	0,09	0,24
7,0	a	0,66	4,85	5,69	0,21	0,33	0,22	0,13
	d	0,66	5,59	5,10	0,68	0,43	0,12	0,13
5-9	Decreto 1594/84	3	2	2	-	0,5	0,5	0,2

a-antes de la electroprecipitación    d-después de la electroprecipitación

Los valores de las concentraciones a pH 0,5, 2,0 y 4,0 de todos los iones metálicos en solución sobrepasan considerablemente los valores permitidos por la norma ambiental. No sucede lo mismo con las concentraciones obtenidas a pH 7 debido a que a este valor de pH, muchas de las especies metálicas ya se han precipitado y por tanto han disminuido su concentración en la solución. Otro factor evidente en los resultados obtenidos en este proceso es el incremento en las concentraciones de algunos iones metálicos al finalizar la experimentación. Para analizar con mas detalle este resultado a continuación se presentan en la Tabla 7 los porcentajes de recuperación de metales pesados en cada prueba de electroprecipitación.

El porcentaje de recuperación para los metales en cuestión se calculó de la siguiente manera:

$$\% \text{Recuperación} = \frac{[M_{\text{inicial}}] - [M_{\text{final}}]}{[M_{\text{inicial}}]} * 100\%$$

Donde:

$[M_{\text{inicial}}]$  = concentración inicial del metal después de ajustar el pH (ppm)

$[M_{\text{final}}]$  = concentración final del metal (ppm)

**Tabla 7. Porcentajes de remoción de metales pesados después de realizar cada una de las pruebas de electroprecipitación**

pH	Potencial(V)	%Cu	%Ni	%Zn	%Fe	%Pb	%Ag	%Mn
0,5	2,0	48,41	-12,23	1,63	-189,25	2,31	20,31	-744,44
2,0	2,0	0,00	7,00	1,54	-322,72	1,18	21,21	-272,73
4,0	2,0	4,34	-13,22	1,95	-2937,50	19,35	43,75	-26,32
7,0	2,0	0	-15,24	11,67	-385,71	30,30	45,45	0,00

Los valores negativos reportados en la tabla 7 corresponden al aumento de la concentración de iones metálicos causados por la disolución del ánodo después de haber llevado a cabo el proceso de electroprecipitación. Los metales que aumentan su concentración en la solución después de este proceso son: hierro, manganeso y níquel que son los mismos que componen el acero inoxidable austenítico, material del que están elaborados los electrodos empleados.

Dado que dichos porcentajes representan la eficiencia del proceso, se puede apreciar que bajo las condiciones de trabajo, el método de electroprecipitación es poco eficiente. Se recomienda entonces, para evitar la disolución del ánodo, utilizar otras condiciones operativas o agentes inhibidores que prevengan una reacción de oxidación de los metales que constituyen el electrodo. También se recomienda usar electrodos inertes, como los electrodos de grafito, para evitar el paso de metales a la solución.

Aunque sobre la superficie del cátodo en cada una de las pruebas desde pH 0,5 hasta pH 4,0, se depositó una fina y delgada capa color ocre oscuro, que se debe a la presencia de cobre y otros metales reducidos, la determinación del peso de este no se realizó, debido a que al pasar corriente a través de una solución ácida, se disuelve cierta cantidad indeterminada de metales del ánodo que no deben participar en la reacción electroquímica. Adicional a esto, en la solución resultante de este proceso no se presentó un cambio de color significativo a los diferentes valores de pH trabajados, lo que indica que además de esta técnica electroquímica se requiere de un tratamiento alterno que permita la remoción total de color en la solución. Lo anterior indica una vez más la poca eficiencia del proceso como alternativa descontaminante de los efluentes del PQRO. En general, el proceso de electroprecipitación, puede ser una alternativa descontaminante desde el punto de

vista, que no genera residuos sólidos que puedan afectar al medio ambiente y puede ser un proceso alterno en la industria de la recuperación selectiva de metales en solución, pero a su vez requiere de un proceso que modifique las condiciones con que finaliza el efluente después de haber sido utilizado, esto con el fin que cumpla con los mínimos parámetros permisibles por la normatividad ambiental vigente en el decreto 1594 de 1984, como son: metales disueltos, pH, color y turbiedad.

#### 4.2 RESULTADOS Y ANÁLISIS PARA EL PROCESO DE CEMENTACIÓN DE COBRE CON VIRUTA DE HIERRO

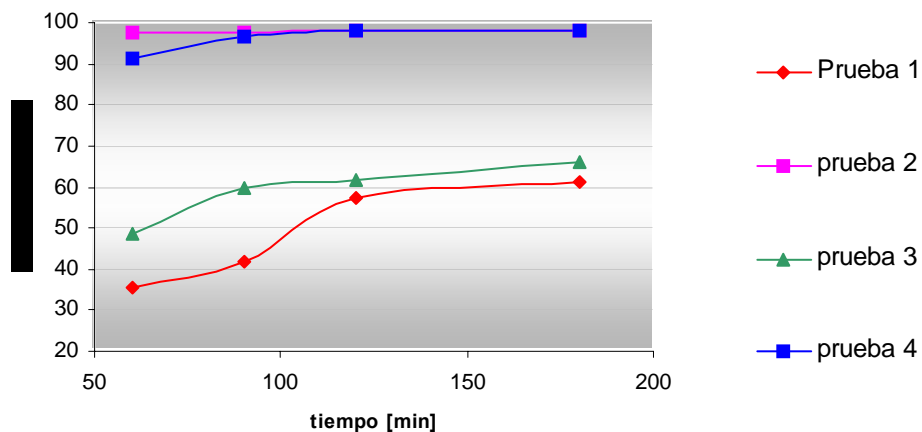
Las pruebas realizadas en el proceso de cementación de cobre con viruta de hierro, presentaron los siguientes resultados:

**Tabla 8. Concentración de hierro y cobre en las soluciones del PQRO después de la cementación**

Concentración de cobre antes del proceso				27661 ppm
<b>PRUEBA 1</b> Condiciones: Sin agitación / T ambiente 25°C / Granulometría malla 50				
Tiempo [min]	Cu en la disolución [ppm]	Cu precipitado en el lodo [mg]	Fe en la disolución[ppm]	Fe Consumido [mg]
60	17778	2964	4539	2609
90	16094	3470	7091	3053
120	11832	4748	13753	4178
180	10741	5075	17684	4466
<b>PRUEBA 2</b> Condiciones: 300 rpm / T ambiente 25°C / Granulometría malla 50				
Tiempo [min]	Cu en la disolución [ppm]	Cu precipitado en el lodo [mg]	Fe en la disolución[ppm]	Fe Consumido [mg]
60	679,78	8094	12447	7123
90	606,03	8116	19275	7142
120	519,83	8142	53878	7165
180	515,75	8143	56890	7166
<b>PRUEBA 3</b> Condiciones: Sin agitación / T ambiente 25°C / Granulometría malla 20				
Tiempo [min]	Cu en la disolución [ppm]	Cu precipitado en el lodo [mg]	Fe en la disolución[ppm]	Fe Consumido [mg]
60	14276	4015	7762,5	3533
90	11107	4966	8655,5	4370
120	10638	5106	11896,5	4494
180	9443	5465	16520	4809
<b>PRUEBA 4</b> Condiciones: 300 rpm / T ambiente 25°C / Granulometría malla 20				
Tiempo [min]	Cu en la disolución [ppm]	Cu precipitado en el lodo [mg]	Fe en la disolución[ppm]	Fe Consumido [mg]
60	2365	7588	16802	6677
90	909,01	8025	17164	7062
120	554,18	8132	21720	7156
180	545,25	8134	22156	7158

Como se puede observar en la Tabla 8, la PRUEBA 2 a los 180 minutos, es la que presenta los mejores resultados en cuanto a la remoción de Cu, debido que la concentración final de este metal en la solución remanente es de 515,75 ppm de Cu con un consumo de 7166 mg de Fe, donde  $\text{Fe consumido} = 0,88 \text{ mg de Fe/ mg cobre precipitado}$ . Los porcentajes de recuperación de cobre se muestran en la Tabla 9\*, y se representan gráficamente en la Figura 8.

**Figura 8. Comparación de los porcentajes de cobre precipitado en cada una de las pruebas de cementación a diferentes tiempos de trabajo.**



Las dos curvas que aparecen en la parte superior de la Figura 8 dejan ver claramente la influencia de la agitación y la granulometría de la viruta en el proceso de cementación de cobre con hierro. Ambas curvas corresponden a las pruebas realizadas con agitación a 300 rpm, pero a diferentes granulometría de viruta, siendo la prueba con malla 50 la que presentó el más alto porcentaje en precipitación de cobre con un 98,13% respecto a los demás ensayos realizados, sin embargo este resultado se alcanza a costa del aumento en la concentración de hierro en solución al finalizar el proceso.

\* Ver anexo E

La concentración más alta de hierro al finalizar las pruebas, se presentó en el experimento número dos, debido a que la granulometría de viruta utilizada en esta prueba, es la que posee mayor área superficial y en combinación con la agitación aumenta la superficie de contacto entre el hierro y el cobre, alcanzando una concentración superior a las 50000 ppm. Este valor de concentración de Fe, comparado con el de la prueba 4 (22156 ppm Fe), permite concluir que aunque no haya una remoción de cobre mayor, para el proceso con granulometría 20, se reduce en gran proporción la concentración de hierro en la solución.

El color final de las soluciones resultantes, al igual que en la electroprecipitación no presentó resultados significativos, ya que a medida que el cobre se iba reduciendo, las soluciones tornaban a una coloración verde pardusca.

En conclusión, el desarrollo de esta tecnología como alternativa descontaminante, se descarta por la presencia de color y la elevada concentración de Fe en la solución resultante, ya que al finalizar la experimentación ninguno de estos dos parámetros cumple con lo establecido por la norma ambiental vigente.

#### **4.3 RESULTADOS Y ANÁLISIS PARA EL PROCESO DE NEUTRALIZACIÓN-PRECIPITACIÓN.**

En la tabla 10 se muestran las concentraciones de los metales presentes en el efluente de estudio, luego de ser sometidas al proceso de precipitación con NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> y NH<sub>4</sub>OH.

**Tabla 10. Concentraciones de los metales en estudio después de haber llevado a cabo el proceso de precipitación química con  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  y  $\text{Ca(OH)}_2$**

pH	Cu	Fe	Ni	Mn	Pb	Ag	Zn
<b>Concentración de metales normatividad según decreto 1594/84 [ppm]</b>							
5- 9	3	-	2	0,2	0,5	0,5	5
Concentración de metales en el vertimiento antes del tratamiento [ppm]							
<0,5	27661	29,39	37,91	0,33	10,4	1,63	282,5
<b>Concentración de metales después de realizar la precipitación con <math>\text{NaOH}</math> [ppm]</b>							
5,0	278,21	0,31	14,25	0,11	1,00	0,26	102,65
6,0	11,25	0,31	12,25	0,13	0,89	0,23	81,30
7,0	0,66	0,20	4,85	0,13	0,53	0,23	5,60
8,0	0,35	0,19	1,15	0,13	0,49	0,15	0,78
9,0	0,18	0,20	0,58	0,13	0,49	0,13	0,13
<b>Concentración de metales después de realizar la precipitación con <math>\text{Ca(OH)}_2</math> [ppm]</b>							
5,0	85,97	0,83	18,56	0,97	1,76	0,44	125,22
6,0	3,76	0,79	11,49	0,93	1,74	0,41	48,80
7,0	1,33	0,58	8,75	0,64	1,23	0,41	6,38
8,0	1,80	0,81	1,46	0,27	1,69	0,41	0,40
9,0	1,75	0,84	1,28	0,24	1,80	0,38	0,24
<b>Concentración de metales después de realizar la precipitación con <math>\text{CaCO}_3</math> [ppm]</b>							
5,0	704,12	0,53	9,36	2,46	0,98	0,51	98,05
6,0	3,88	0,43	6,97	1,78	0,88	0,15	60,83
7,0	1,55	0,67	5,52	1,00	1,31	0,29	12,48
<b>Concentración de metales después de realizar la precipitación con <math>\text{NH}_4\text{OH}</math></b>							
5,0	1130,33	0,16	20,28	0,29	0,21	0,19	146,85
6,0	262,02	0,14	19,58	0,26	0,08	0,21	128,63
7,0	1302,18	0,12	17,96	0,26	0,07	0,55	60,84
8,0	571,68	0,13	17,73	0,10	0,07	7,30	35,36

Se observa en estos resultados que la disminución en las concentraciones de los metales se ve influenciada por el pH y el tipo de agente precipitante. Para el caso de la precipitación con carbonato de calcio se reportan resultados a pH 5, 6, y 7, ya que la solución no alcanzó un pH 8 debido a que este agente no presenta un alto poder alcalinizante.

Para la precipitación con hidróxido de amonio, no se reportan resultados a pH 9 ya que a valores a partir de pH 7, la muestra presenta un aumento progresivo en las concentraciones de cobre. La anterior situación es típica cuando existe la

formación de complejos amoniacales lo cual impide la obtención del hidróxido de cobre, disminuyendo la efectividad en la remoción de este metal por el uso del hidróxido de amonio como agente precipitante.

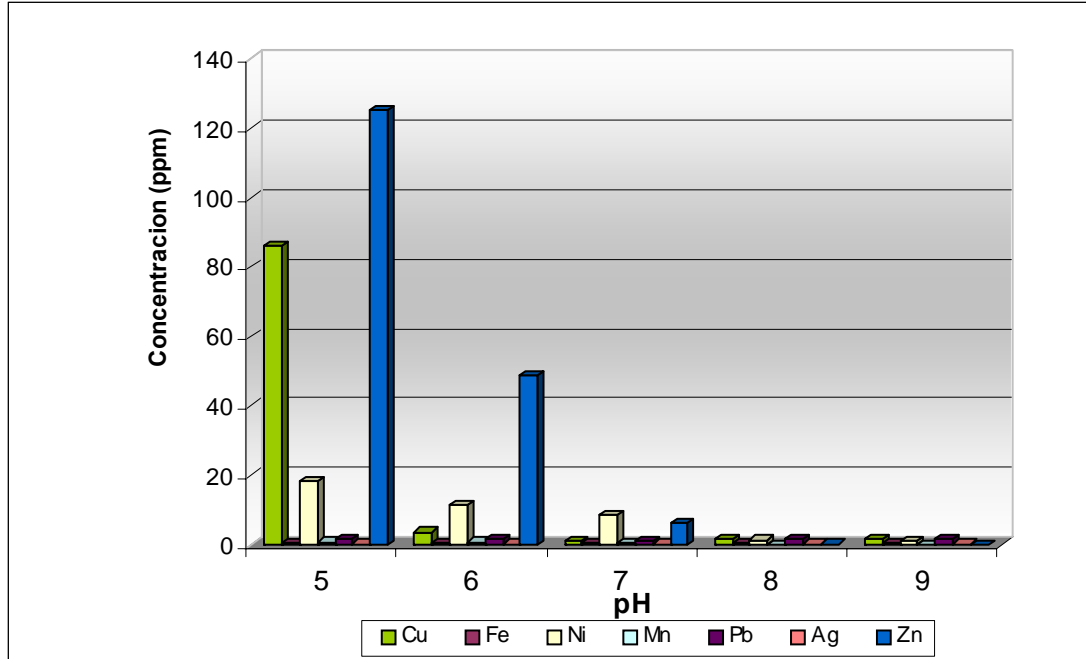
El carbonato de calcio presentó una buena remoción para Cu, Fe y Ag, mientras que el hidróxido de amonio presentó buenos resultados de remoción para Pb, Mn y Fe, con valores inferiores a los límites permisibles por la normatividad ambiental. Debido a que las concentraciones de los metales restantes en la solución tratada con estos dos precipitantes, sobrepasan los valores permitidos por el decreto 1594/84, estos agentes de precipitación fueron descartados para el análisis de resultados de precipitación, desarrollado en el presente estudio.

Así mismo en la Tabla 10 se puede observar que a partir de pH 7, las concentraciones de los metales Cu, Fe, Mn, Pb y Ag fueron menores en el efluente residual del proceso de precipitación, utilizando como precipitantes hidróxido de sodio e hidróxido de calcio, pero debido al efecto nocivo que causa el incremento de iones sodio en el agua tratada, la utilización de la soda cáustica se vio restringida como agente precipitante en este proceso. Además el volumen requerido por este último para alcanzar los mismos valores de pH respecto al hidróxido de calcio fue ligeramente mayor y el lodo generado presentó mayor humedad y por lo tanto mayor dificultad en la manipulación del mismo.

Teniendo en cuenta lo anterior, el hidróxido de calcio fue seleccionado como neutralizante para el tratamiento fisicoquímico de los vertimientos del PQRO con ácido nítrico, aunque no se halla obtenido con este precipitante, el nivel más alto de remoción de metales pesados en solución.

A continuación se esquematizan los resultados obtenidos en la experimentación con hidróxido de calcio a los diferentes valores de pH trabajados.

**Figura 9. Concentración de metales pesados en el efluente al finalizar la precipitación con  $\text{Ca(OH)}_2$  para diferentes valores de pH**



Como se puede observar en la Figura 9, se remueve la mayor cantidad de metales pesados a valores inferiores a los límites permisibles por el decreto 1594 de 1984, cuando se trabaja a pH 9, sin embargo algunas concentraciones de metales como el Pb y Mn no logran entrar en dicha norma.

Aunque por medio de la precipitación química con hidróxido de calcio se encontraron muy buenos resultados en cuanto a remoción de metales pesados, este procedimiento químico no es capaz de eliminar por si mismo la turbiedad de la solución resultante, así como tampoco logra alcanzar las concentraciones permitidas por algunos metales una vez se ha finalizado el proceso.

Para cumplir con estos requerimientos se propone el uso de la precipitación asistida por coagulantes que se presenta a continuación.

#### 4.4 RESULTADOS Y ANALISIS PARA EL PROCESO DE PRECIPITACIÓN ASISTIDA POR COAGULANTES

Una vez determinado el pH que presentó los mejores porcentajes de remoción en la etapa de neutralización se procedió a llevar a cabo la precipitación con los coagulantes seleccionados en la etapa experimental. Los resultados obtenidos con esta tecnología para ambas sales de hierro se reportan en la Tabla 11 que se muestra a continuación.

**Tabla 11. Concentración de metales pesados en la solución resultante del proceso de coagulación-floculación a pH 9, con sulfato férrico y sulfato ferroso como coagulantes.**

Coagulante	Concentración de coagulante [ppm]	Concentración de metales en solución después del proceso de precipitación asistida por coagulantes [ppm]							Turbidez (NTU)	Color (Pt/Co)
		Cu	Zn	Fe	Ni	Ag	Mn	Pb		
Sulfato ferroso	300	2,04	0,58	0,72	1,92	0,18	0,28	1,34	85	455
	400	1,36	1,31	0,66	2,43	0,13	0,22	1,27	73	368
	500	1,46	2,22	0,67	2,96	0,09	0,25	1,23	52	277
	600	1,84	7,70	0,65	4,43	0,16	0,31	1,23	92	520
	700	1,90	25,42	0,64	6,64	0,16	0,31	1,29	67	377
	800	1,61	15,91	0,64	5,20	0,15	0,29	1,29	73	411
Sulfato férrico		Concentración de metales en solución después del proceso de precipitación asistida por coagulantes [ppm]							Turbidez (NTU)	Color (Pt/Co)
		Cu	Zn	Fe	Ni	Ag	Mn	Pb		
	300	1,47	0,19	0,64	0,68	0,11	0,25	1,27	51	300
	400	1,59	0,23	0,64	0,63	0,11	0,28	1,18	48	272
	500	0,47	0,26	0,64	1,09	0,12	0,24	1,18	29	164
	600	0,45	0,94	0,62	0,61	0,14	0,31	1,41	38	203
	700	0,10	0,27	0,62	2,13	0,15	0,25	1,06	35	207
800	0,50	0,28	0,62	1,05	0,13	0,26	1,16	34	188	

Como puede verse en la Tabla 11, el uso del coagulante sulfato férrico presenta mejor nivel de remoción de los metales estudiados, respecto al sulfato ferroso. Además se observa que el uso de este coagulante disminuye aún mas la concentración de los iones metálicos obtenidos en el proceso de neutralización con  $\text{Ca(OH)}_2$ , removiendo al mismo tiempo color y turbiedad de la muestra tratada. Ver Figura 10.

**Figura 10. Solución resultante del proceso de precipitación.**

**a. Sin coagulante**



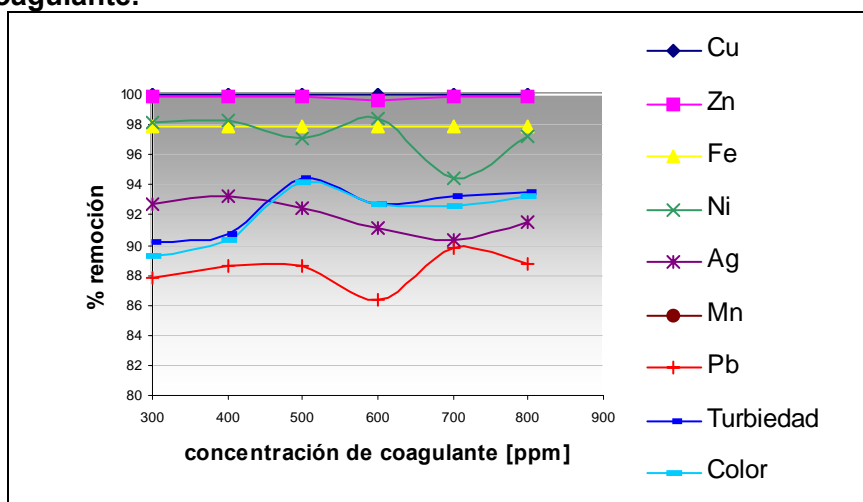
**b. Con coagulante**



Como se puede apreciar la turbiedad obtenida en la solución resultante del proceso de precipitación asistida con coagulantes Figura 10b, mejora notablemente respecto a la alcanzada en el proceso de neutralización en ausencia de este tipo de agentes Figura 10a. Por esta razón el uso de sales de hierro en este estudio es de gran importancia en los resultados finales de la caracterización física y química de los efluentes tratados.

Los resultados de remoción de carga metálica, turbiedad y color obtenidos con el uso de sales de hierro como asistentes de precipitación en el proceso de coagulación, se representan gráficamente en las Figuras 11 y 12.

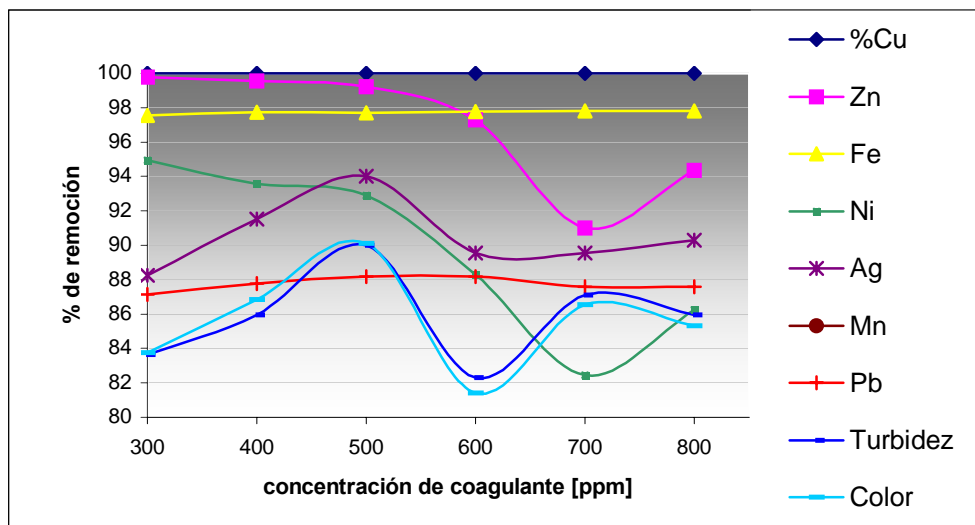
**Figura 11. Porcentajes de remoción de carga metálica, turbiedad y color después del tratamiento de los efluentes del PQRO utilizando sulfato férrico como coagulante.**



De la Figura 11 se puede determinar que la mayor remoción de color y turbiedad (93%) se alcanza trabajando con una concentración de 500 ppm de sulfato férrico, a esta misma concentración se logra también la mejor remoción de carga metálica para los iones Cu (99,99%), Fe (97,8%), Zn (99,9%) y Mn (24,2%). Para Ag, Ni y Pb se obtiene la mayor remoción a 400, 600 y 700 ppm respectivamente.

Debido a que la concentración de 500 ppm presentó los mejores porcentajes de remoción de Cu, Fe, Zn, Mn, Turbiedad y color, este valor se seleccionó como la mejor concentración de trabajo para el sulfato férrico en el proceso de precipitación asistida por coagulantes.

**Figura 12. Porcentajes de remoción de carga metálica, turbiedad y color después del tratamiento de los efluentes del PQRO utilizando sulfato ferroso como coagulante.**

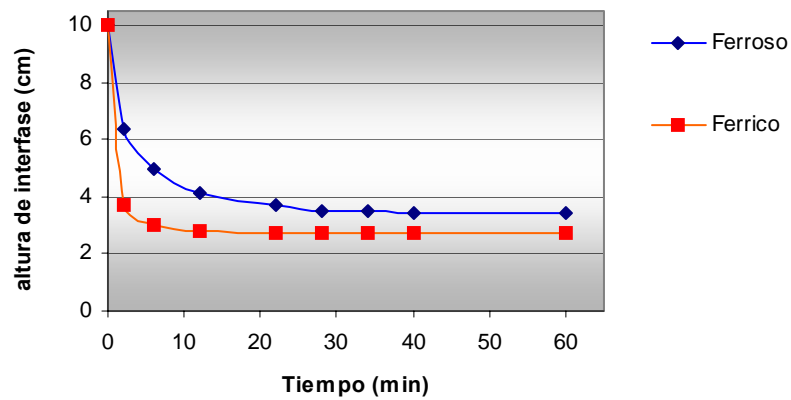


Con los datos reportados en la Figura 12, se puede concluir que a una concentración de 500ppm se obtienen los más altos niveles de remoción en color, turbiedad y metales pesados como Cu (99,8%), Zn (99,2%), Fe (97,7%), Ag (94,02%) y Pb (88,18%). Sin embargo los porcentajes de remoción obtenidos con este último coagulante no sobrepasan los alcanzados con el sulfato férrico y además algunas de las concentraciones resultantes se

encuentran por encima de los valores reportados en los resultados del proceso de precipitación con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Adicional a esto se encuentran niveles poco eficientes en la remoción de turbiedad y color en comparación con los porcentajes conseguidos con el uso de sulfato férrico como coagulante del proceso.

De acuerdo a los resultados indicados en las gráficas anteriores, a continuación se presenta en la Figura 13, una comparación de la velocidad de sedimentación de la solución tratada, con cada uno de los coagulantes a 500ppm, ya que ésta fue la concentración que expuso mejores resultados para ambas sales de hierro.

**Figura 13. Curvas de sedimentación para sulfato férrico y sulfato ferroso a una concentración de 500ppm.**



velocidad crítica de sedimentación sulfato férrico: 0,17 cm/s

velocidad crítica de sedimentación sulfato ferroso: 0,13cm/s

En la Figura 13 se muestran las curvas de sedimentación, la cuales representan las distancias de la fase sólida a partir del fondo del recipiente en función del tiempo. A partir de estos resultados puede observarse que en la curva de sedimentación del sulfato ferroso, la fase sólida está más alejada del fondo del vaso, lo cual no es aplicable a nivel industrial.

Mediante una técnica de análisis gráfico y un cambio a escala logarítmica<sup>19</sup> se determinó el punto de la curva de sedimentación en donde empieza a convertirse asintótica, es decir el punto correspondiente a la velocidad crítica de sedimentación. Con base en estos resultados se pudo determinar dicha velocidad. Encontrándose en estos resultados que el sulfato férrico muestra la más alta velocidad crítica de sedimentación en tan solo 4 minutos.

Con los resultados obtenidos en este proceso se concluye que bajo las condiciones de operación especificadas en la parte experimental, con el equipo de jarras y a una concentración de 500 ppm utilizando como coagulante sulfato férrico, se consigue el mejor nivel de remoción de los metales pesados en estudio, en comparación con las otras tecnologías experimentadas en este capítulo.

#### **4.5 EVALUACION AMBIENTAL DEL PROCESO DESCONTAMINANTE DE LOS AFLUENTES DEL PQRO A PARTIR DE PRECIPITACION ASISTIDA POR COAGULANTES**

Finalmente luego de obtener un efluente clarificado al llevar a cabo el proceso descontaminante, se realizó una evaluación ambiental a este efluente con base en el cálculo de Índice de Carga Contaminante.

Se realizó un análisis fisicoquímico del efluente, a cuyas variables se les halló el respectivo parámetro de calidad Q de acuerdo a su grupo de importancia dispuesto según Mindiola y Guerrero.\*

El análisis fisicoquímico del efluente después de realizado el tratamiento se presenta en la Tabla 12, con su respectivo valor de Q.

---

\* Ver anexo C

**Tabla 12. Caracterización fisicoquímica del efluente después de realizar el proceso de precipitación asistida por coagulantes y el respectivo parámetro calidad para cada variable.**

Variable	Caracterización fisicoquímica después del tratamiento	Parámetro de calidad Q
pH (UpH)	9.0	80
Acidez (ppm CaCO <sub>3</sub> )	0	80
Temperatura (°C)	25	82,9774
Conductividad (mS/cm)	1050	0
Turbidez (NTU)	34	25,023
SD ppm	102232	0
SS ppm	1022	40,47
Ag ppm	0,0952	90,48
Cu ppm	1,4691	75,51
Fe ppm	0,6754	98,64
Zn ppm	0,199	99
Ni ppm	0.611	84,725
Pb ppm	1.230	38,106
Cd ppm	0	100
Al ppm	0	100
Na ppm	9000	0,72
Au ppm	0	100

Los anteriores parámetros de calidad tienen un peso de incidencia  $w$ , dependiendo del grupo de importancia que le fue asignado.

A continuación en la tabla 13 se muestran los resultados para los parámetros de calidad promedio y su respectivo Índice de Carga Contaminante:

**Tabla 13. Clasificación de los grupos de incidencia para los efluentes resultantes del proceso descontaminante y el cálculo de su respectivo ICC.**

	Grupos de incidencia	Q promedio	Q prom*W
I	pH, acidez	80	16,5
II	Temperatura	82,97	4,66
III	Conductividad	0	0
IV	Turbidez, sólidos	21,83	1,22
V	Cd	100	25,62
VI	Cu, Pb, Ag	68,03	14,03
VII	Ni	84,72	9,002
VIII	Al, Zn, Fe, Au, Na	79,67	4,48

**Índice de carga contaminante ICC =  $\sum Q_{prom} * W = 75,53$**

Como se puede observar, el índice de carga contaminante, tiene un valor de 75,53 para el efluente obtenido después del tratamiento descontaminante a partir de precipitación asistida por coagulantes. Este valor se encuentra catalogado en el rango entre agradable y bueno, según la clasificación estándar realizada por Mindiola y Guerrero\*, para los diferentes valores de los ICC, los cuales representan la calidad del agua obtenida al final del proceso.

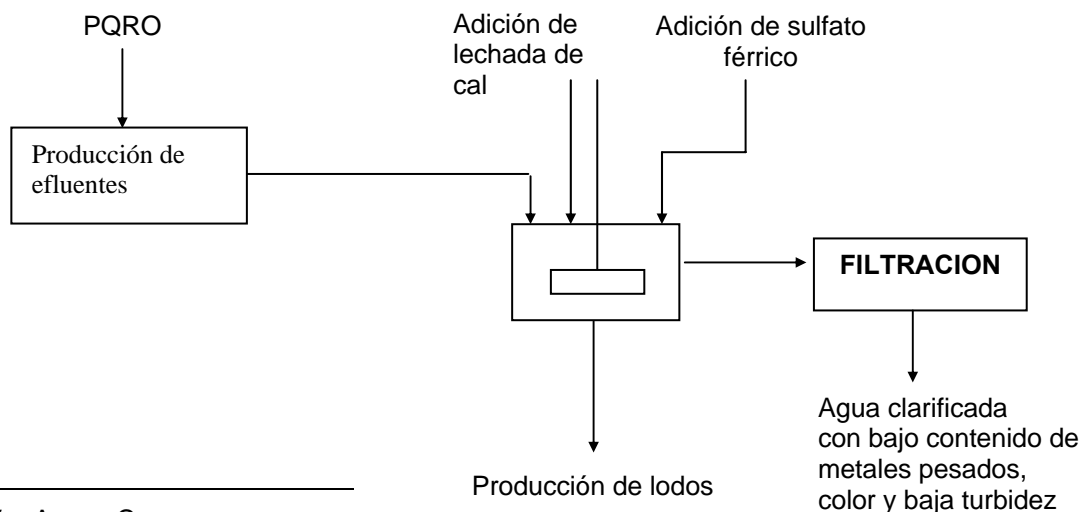
#### 4.6 DISEÑO CONCEPTUAL DEL PROCESO

Para el desarrollo del presente diseño se propone la disposición de una planta de tratamiento de aguas en el lugar donde se producen estos efluentes, es decir, en los talleres que llevan a cabo el proceso de refinación de oro, con el propósito de disminuir costos en cuanto a transporte y almacenamiento de estos vertidos.

Al finalizar el proceso se obtiene un efluente clarificado que puede ser reutilizado o en su defecto descargado a las redes de alcantarillado y que debe cumplir con los límites máximos permisibles para vertimientos líquidos en alcantarillados estipulados en el decreto 1594 de 1984.

En la Figura 14, se esquematizan las etapas para llevar cabo el proceso descontaminante a los efluentes del PQRO.

**Figura 14. Etapas propuestas para realizar el proceso descontaminante a los efluentes generados en el PQRO.**



\* Ver Anexo C

A continuación se describen los cálculos para el diseño de la etapa de precipitación, coagulación-floculación y sedimentación, en la cual se tomó como base de cálculo 20 litros de efluente generado en el PQRO.

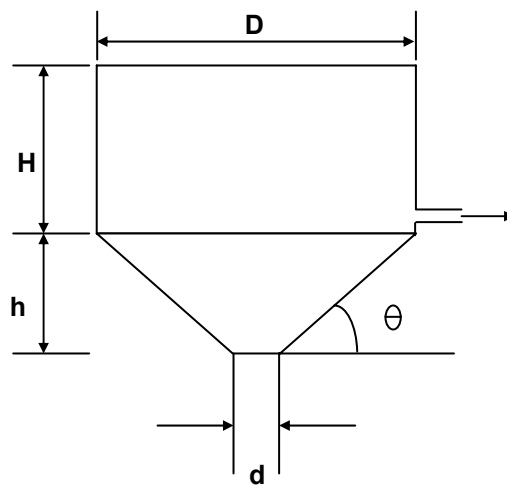
Se diseñó el proceso descontaminante en forma de operación Batch, debido a que el volumen planteado como base de cálculo para el diseño requiere cerca de 2 días de trabajo en el taller de refinación.

Con base en el desarrollo experimental realizado en el laboratorio de Minerale, Biohidrometalurgia y Ambiente de la UIS, sede Guatiguará, se determinaron los diferentes parámetros necesarios para el diseño de un tanque de agitación, donde se llevarán a cabo los procesos de adición de la lechada de cal y de sulfato férrico.

Los tanques que mejor se adecuan a este tipo de operación son tanques cilíndricos de fondo cónico\*.

El esquema del diseño de un sedimentador se presenta en la Figura 15.

**Figura 15. Dimensiones de un sedimentador fondo cónico para la etapa de sedimentación del proceso de precipitación asistida por coagulantes.**



\* DIAZ y RODRÍGUEZ. 2002.

Se plantea en este diseño que el volumen de la sección cilíndrica sea ocupado por el líquido clarificado y que en la sección cónica se encuentren los lodos de los hidróxidos sedimentados.

Los materiales convencionales utilizados en la fabricación de los equipos de tratamientos de aguas son por lo general, resistentes a la corrosión y al ataque producido por la adición de los diferentes agentes químicos, que en el caso del presente tratamiento la adición de cal acompañada con el sulfato férrico, pueden deteriorar la superficie del sedimentador.

El plástico se propone utilizar como material para el presente diseño, por presentar un mínimo ataque químico por las sustancias que participarán en la reacción, así como por razón de costos y fácil consecución de este tipo de material en el comercio.

### **Dimensionamiento del sedimentador**

Cálculo del volumen del sedimentador:

Las variables que se van a tener en cuenta son:  $V_i$ ,  $V_f$ ,  $V_T$ ,  $V_L$

$V_i$  = volumen inicial del proceso [ $m^3$ ]

$V_f$  = volumen final después de realizado el tratamiento [ $m^3$ ]

$V_L$  = volumen ocupado por los lodos [ $m^3$ ]

$V_T$  = volumen total de sedimentador [ $m^3$ ]

Primero se calcula el volumen total ocupado por la muestra después de haber realizado el proceso.

Experimentalmente se encontró que el volumen del efluente, aumenta cerca de un 35% del volumen original, después de haber adicionado la cal y los coagulantes. Entonces se tiene como volumen final:  $V_f = 1,35 \cdot V_i = 0,027 \text{ m}^3$

Para el volumen total del tanque se toma un factor de seguridad de 20% en exceso, del volumen final con el fin de evitar la salida de la mezcla por rebose durante la agitación. El volumen total del tanque queda:  $V_T = 1,2V_f = 0,0324 \text{ m}^3$

Se establece trabajar con un volumen total de sedimentador  $V_T = 0,035 \text{ m}^3$

Experimentalmente se encontró que el volumen ocupado por los lodos está en un rango de 10 a 20% del volumen total ocupado por la muestra después del tratamiento. Tomando el mayor porcentaje, 20%, el volumen ocupado por los lodos es:  $V_L = 0,20V_T = 0,007 \text{ m}^3$

### **Dimensiones del sedimentador**

Se inicia con la minimización de la superficie de la sección cilíndrica. Esto con el fin de reducir costos del material del que se propone para elaborar el sedimentador.

Las ecuaciones que se utilizaron para encontrar el área mínima fueron:

$$V_{\text{cilindro}} = \frac{\pi D^2}{4} \cdot H$$

Min  $A_{\text{cilindro}}$

Sujeto a las siguientes restricciones:

$$A_{\text{cilindro}} = \pi D H$$

$$V = 0,028 \text{ m}^3 ; \quad H > 0 ; \quad D > 0$$

Con ayuda del programa Solver en Excel Office 2000, se desarrolló el método de cálculo para la minimización del área del sedimentador con los respectivos resultados de diámetro y altura para la sección cilíndrica:

$$A_{\min} = 0,3134 \text{ m}^2$$

$$D_{\min} = 0,4466 \text{ m}$$

$$H_{\min} = 0,2233 \text{ m}$$

Para facilidades en el diseño se toma  $D = 0,45\text{m}$  y  $H = 0,20\text{m}$ .

A su vez se minimizó el área ocupada por los lodos en la sección cónica del sedimentador. Para este cálculo fue necesario realizar pruebas experimentales con el fin de obtener un ángulo que facilitara la descarga de los lodos, encontrándose un valor de  $30^\circ$ .

Se trabajó con las siguientes ecuaciones:

$$V_{\text{troncocono}} = \frac{\pi h}{12} \cdot (D^2 + d^2 + D \cdot d)$$

Min  $A_{\text{troncocono}}$

Sujeto a las siguientes restricciones:

$$A_{\text{troncocono}} = \frac{\pi}{2} \cdot (D + d) \cdot l$$

$$V = 0,007 \text{ m}^3; \quad h > 0; \quad d > 0$$

y con la relación:

$$d = D - \frac{2h}{\tan \theta}$$

Se obtuvieron los siguientes resultados:

$$d = 0,0334 \text{ m} \approx 0,035\text{m}$$

$$h = 0,1203 \text{ m} \approx 0,012 \text{ m}$$

Se recomienda colocar una válvula en la descarga de los lodos que permita su deslizamiento por efecto de la gravedad. A su vez, también se recomienda,

descargarlos en el menor tiempo posible debido a que estos lodos presentan una elevada velocidad de secado.

**Agitación.** Es necesario que en esta etapa de precipitación-coagulación-floculación, se disponga de la operación de agitación, debido a que se requiere una mezcla homogénea de las partículas que reaccionan en este proceso.

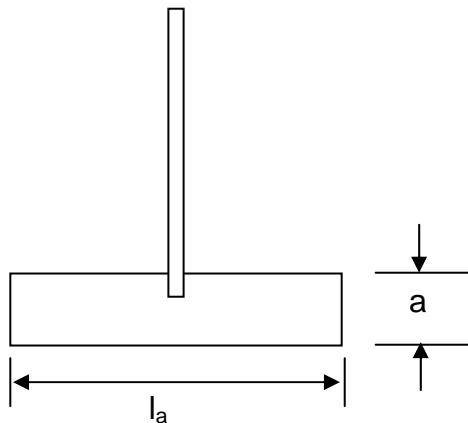
Para esta operación se opta por un agitador de paleta plana, que gira sobre un eje vertical, Figura 16, dispuesta coaxialmente dentro del recipiente. El agitador debe estar sumergido hasta donde inicia la sección cónica del sedimentador. El material que se propone para la elaboración de este elemento es de plástico con el fin de evitar el deterioro por el contacto con el sulfato férrico.

*Dimensiones del agitador:*

Longitud del agitador: 50-80% del Diámetro del tanque, con 50%  $l_a = 0,23\text{m}$

Ancho del aspa:  $a = 1/6 * l_a = 0,038\text{ m}$

**Figura 16. Agitador mecánico propuesto para la operación de mezclado en la etapa de coagulación-floculación.**



**Filtración.** Para este tipo de proceso se puede adecuar un sistema de filtración convencional, que por lo general es un tanque construido de concreto, en el cual se coloca un lecho de arena soportado sobre grava.

Finalmente se puede decir que el diseño planteado en este trabajo es una alternativa económica, que puede ser aplicada a corto plazo y de factible evaluación y montaje, ya que el equipamiento requerido no es sofisticado, los reactivos químicos utilizados son de fácil acceso y no se requiere de un operario con alto nivel de entrenamiento para la ejecución del proceso.

Este diseño esta sujeto a cambios en su estructura dependiendo de las capacidades económicas y de espacio disponible en los talleres de joyería.

## CONCLUSIONES

- La tecnología de electroprecipitación es una alternativa viable para la recuperación selectiva de metales en solución. Sin embargo su uso como tratamiento descontaminante de los efluentes generados en el PQRO, a las condiciones experimentadas, mostró poca eficiencia, debido al aumento de algunos metales en solución al presentarse disolución del ánodo por la elevada acidez del efluente y las condiciones de electrólisis experimentadas.
- La precipitación por cementación de cobre con viruta de hierro, se descarta como alternativa descontaminante, debido a la elevada concentración de Fe en la solución resultante y a la ineficiente remoción de turbiedad y color al finalizar el proceso.
- El tratamiento químico de neutralización utilizando  $\text{Ca(OH)}_2$  como agente precipitante, presentó los siguientes porcentajes de remoción de metales en las aguas residuales: 99% en cobre y zinc, 96% en hierro y níquel, 82% en Pb, 76% en Ag y 25% en Mn, por lo cual este agente precipitante se considera como una alternativa viable para reducir la acidez y la concentración de metales pesados de los vertimientos generados en la industria de la refinación de oro con ácido nítrico. Sin embargo, los resultados obtenidos en cuanto a disminución de color y turbiedad no son significativos con el uso de esta tecnología.

- El uso de sulfato férrico como agente floculante es un complemento al proceso de precipitación química con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ya que además de presentar un elevado porcentaje de remoción de metales pesados, con excelentes resultados para la sedimentación de los precipitados, también logra disminuir el color y la turbiedad del efluente en un 93%; adicional a esto, los reactivos químicos utilizados para el desarrollo de la tecnología son de fácil acceso y no se requiere de un equipamiento sofisticado ni de un operario con alto nivel de entrenamiento para la ejecución del proceso, por lo tanto la precipitación asistida por coagulantes es una alternativa descontaminante de fácil implementación para el sector joyero.

- El efluente obtenido después del proceso de precipitación asistida por coagulantes presentó una disminución del 74,56% de carga contaminante, que según la clasificación estándar de los parámetros evaluados en el ICC corresponde a un valor final de 75,53, en la escala de calificación establecida para la calidad de los efluentes generados en el proceso de refinación de oro y plata.

## RECOMENDACIONES

En la precipitación química con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  el incremento del pH en la solución de trabajo, a valores superiores a 9,0 puede presentar una redisolución de los hidróxidos formados, generando así un aumento en la concentración de los metales precipitados. Por tanto se recomienda no superar este valor de pH, para evitar este fenómeno característico de los elementos anfóteros.

Con el propósito de implantar un sistema de reutilización del efluente tratado, se recomienda someter este líquido a un sistema de intercambio iónico, con el fin de disminuir la concentración de iones como nitratos, cloruros, sulfatos, calcio, sodio, que pudo haber presentado la adición de agentes químicos al efluente, por la disociación de estos en el agua y que mediante el tratamiento realizado no fueron removidos.

## REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

1. Acuerdo de competitividad de la cadena productiva de la joyería de Santander. CDP de Joyería, Bucaramanga, 2004.
2. AFRICANO, L. y PINZÓN, R. Tratamiento descontaminante a los efluentes provenientes del proceso de refinación de oro con ácido nítrico. VII Seminario Internacional de Medio ambiente, Bucaramanga, 2004.
3. MINDIOLA, M. y GUERRERO, E. Propuesta para disminuir la contaminación generada por los efluentes líquidos del proceso actual de refinación química de oro y plata con ácido nítrico en los talleres de joyería de Bucaramanga. Trabajo de pregrado. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2003. p 50-78, 80-107.
4. ALSINA, Jorge. El Oro. Tomo II. Barcelona: Alsina, 1989. P 210-216.
5. PRADA, Iván. Diagnostico tecnológico y de impacto ambiental en la refinación de oro y plata en Bucaramanga. Monografía. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 1998. p 54-62.
6. Guía ambiental para la formulación de planes de pretratamiento de efluentes industriales. Ministerio del Medio Ambiente. Bogotá, 2000. p 18-50, 87-93.
7. ROMERO, J. Tratamiento de aguas residuales, teoría y principios de diseño. Bogotá: Escuela Colombiana de Ingeniería, 2000. p 139-341.
8. DOMIC, Esteban. Hidrometalurgia, fundamentos, procesos y aplicaciones. Chile. 2001. P 570-623.
9. Construcción e implementación de una celda electrolitica tipo mintek a nivel laboratorio para recuperación de oro a partir de soluciones aurocianuradas. Trabajo de pregrado. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 1999.

10. ASCURI, V. Principios de hidrometalurgia y algunas aplicaciones fundamentales. Perú: Gol S. R. Ltda, 1984. p 73-85.
11. ASCURI, V. Principios de hidrometalurgia y algunas aplicaciones fundamentales. Perú: Gol S. Ltda, 1984. P73-85.
12. Remoción de metales pesados en aguas residuales mediante agentes químicos. Ingenierías, 2004. Vol. VII, No. 23. p 46-51.
13. BRICEÑO, Carlos Química General. Bogota: Educativa. 1994. P460-520.
14. ARBOLEDA, Jorge. Teoría y Practica de la purificación de agua. Bogotá: Mc Graw Hill. Tomo I (2000) p. 51-57.
15. EPA, United States Enviromental Protection Agency. Wastewater Technology Fact Sheet Chemical Precipitation. EPA 832-F-00-818, 2000.
16. RIGOLA, M. Tratamiento de aguas Industriales: Barcelona: Marcombo, 1999. P 11-71.
17. GUARIN, Oscar. Caracterización e implementación de un método fisicoquímico para el tratamiento de lixiviado proveniente del relleno sanitario el Carrasco. Trabajo de pregrado. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2002.
18. ROMERO, J. Acuiquímica. Bogotá: Escuela Colombiana de Ingeniería, 2001. p 29-41.
19. FOUST, A. Principios de Operaciones Unitarias. México: Continental. 1982. P 584-600.
20. CHICÓN, Lorenzo. Especiación de metales pesados en lodos de aguas residuales de origen urbano y aplicación de lodos digeridos como mejoradores de suelos. Trabajo de investigación del programa de doctorado en Ingeniería Ambiental. Universidad de Málaga, España, 2002

# **ANEXOS**

# ANEXO A

## GENERALIDADES SOBRE METALES PESADOS

**Metales beneficiosos para la vida.** Actualmente se conocen mas de 109 elementos químicos, 84 de los cuales se clasifican como metales y se encuentran distribuidos por la litosfera, la hidrosfera y a atmósfera. Algunos de estos metales son esenciales y beneficiosos para la vida.

El hierro forma el núcleo de la hemoglobina; el calcio es uno de los componentes principales de los huesos; el cromo esta relacionado con la actividad de la insulina; el cobre es un activador de la hemocianina; el cobalto se encuentra en la vitamina B<sub>12</sub>; el magnesio, manganeso, cobalto, cinc, molibdeno y otros son activadores de las enzimas. Algunos tienen amplias aplicaciones farmacológicas, como lo es el cobre en anti-inflamatorios, el platino como anticancerígeno y el titanio como antialérgico.

También es conocido que las plantas para su desarrollo necesitan 13 nutrientes esenciales, la mayoría de ellos metálicos: 3 nutrientes principales (nitrógeno, fósforo y potasio), otros 3 secundarios (calcio, magnesio y azufre) y 6 micro elementos (hierro, manganeso, cinc, cobre, boro, molibdeno).

**Toxicidad de los metales pesados.** Generalmente la toxicidad de los metales pesados es proporcional a la facilidad de ser absorbidos por los seres vivos. Un metal disuelto de manera iónica puede absorberse más fácilmente que en estado elemental. Los efectos tóxicos dependen también del grado de oxidación en que se encuentre el metal; igualmente la toxicidad varía según la capacidad de enlace con compuestos organometálicos, como el carbono, etc.

Según la EPA (Environmental Protection Agency) americana, se consideran 12 metales traza y pesados como muy peligrosos. Estos son: antimonio, arsénico, berilio, cadmio, cobre, estaño, mercurio, níquel, plomo, vanadio y zinc.

Dentro del organismo estos metales se unen a ligandos que contienen átomos de azufre, oxígeno, o nitrógeno, produciendo alteraciones de los ácidos nucleicos, proteínas y enzimas. Su grado de toxicidad se incrementa al acumularse en los órganos purificadores del organismo, como son el hígado, el riñón, intestinos y otros.

Se va tratar a continuación ciertas características de los metales que según este trabajo, están presentes en los efluentes del proceso de refinaron de oro con ácido nítrico:

### • COBRE

**Fuentes naturales.** Este metal proviene de los óxidos (cuprita), carbonatos (malaquita), sulfuros (bornita y calcopirita), etc.

**Utilización industrial.** Aleaciones de latón (Cu y Zn), y bronce (Cu, Sn); calderas y utensilios conductores de calor; conducciones eléctricas, circuitos impresos y

superconductores; insecticidas y pigmentos; catalizadores para industrias químicas, textil y de fotografía, etc.

**Toxicidad en el hombre.** El cobre es un elemento necesario para la vida de los seres vivos, pero puede llegar a ser una sustancia tóxica según la cantidad que se absorba. Interacciona con otros elementos, tales como Fe, Co, Mn y Zn.

Participa en reacciones enzimáticas y puede producir efectos tóxicos en cantidades excesivas, como trastornos gastrointestinales, hepáticos, anemia, etc. También se ha demostrado una relación entre la deficiencia de la vitamina A y el exceso de cobre en el organismo.

Una persona tiene unos 30 mg de cobre por Kg de peso, y al contrario de la mayoría de los metales, este se absorbe por el estómago.

#### • NÍQUEL

**Fuentes naturales.** Las menas más importantes son la millerita y niquelina (NiS), que es un silicato de níquel.

**Utilización industrial.** Recubrimientos galvánicas; aceros inoxidable; fabricación de baterías níquel-cadmio; fabricación de monedas, etc.

**Efectos en las plantas y animales.** El níquel es un micro nutriente esencial para la mayoría de los organismos vivos, pero en cantidades excesivas es tóxico. Un derivado venenoso del níquel es el níquel-tetracarbonil.

**Toxicidad en el hombre.** El níquel puede provocar desde dermatitis y enfermedades respiratorias, hasta cáncer de pulmón por inhalación de los expuestos a atmósferas fuertemente contaminadas. Refinerías, operaciones de pulido, electrodeposición y soldadura, fabricación de baterías de níquel-cadmio, son los casos más frecuentes en la industria.

El níquel y sus compuestos no se absorben fácilmente por vía dérmica, pero sí que pueden aparecer dermatitis, eczemas, etc.

Se conocen casos de neumonía y edemas pulmonares por exposición prolongada a humos de níquel.

#### • PLOMO

El plomo es un elemento muy abundante que se encuentra en el aire, el suelo, las plantas y los animales. Las fuentes naturales son: la erosión del suelo, las emanaciones volcánicas y el desgaste de los depósitos de los minerales de plomo. Los minerales de plomo más importantes son la galena (PbS), la cerusita (PbCO<sub>3</sub>) y la anglesita (PbSO<sub>4</sub>).

**Utilización industrial.** Fabricación de baterías y acumuladores; aditivos antidetonantes en gasolinas; municiones, soldadura y pigmentos para pinturas; minería, artes gráficas y pirotecnia, etc.

**Efectos en el medio ambiente.** La cantidad de plomo que anualmente se vierte a la atmósfera es muy elevada y proviene en gran parte, de usarlo como aditivo en las gasolinas. El plomo atmosférico es transportado por el viento, se deposita en el suelo, en el agua, en la vegetación, además de ser inhalados por los seres humanos. Una vez el plomo ha llegado al suelo permanece indefinidamente y solo una pequeña parte es transportado por la lluvia.

**Efectos en plantas y animales.** Las plantas que crecen en suelos contaminados tienden a concentrarlo en las raíces, y principalmente éste es de procedencia atmosférica.

Algunos animales como la lombriz de tierra (Lombriz californiana), tienden a acumular plomo y de aquí puede pasar a la cadena alimenticia a través del suelo. Como dato curioso se cita que, cerca de 2 millones de patos mueren cada año en América del norte por ingerir accidentalmente perdigones de plomo.

**Toxicidad en el hombre.** Desde hace muchos años se considera que la intoxicación por plomo es una enfermedad profesional, sin embargo hay un gran número de personas que aunque no trabajan en este sector, están expuestos a la inhalación de este elemento. Una parte del plomo ingerido se elimina por la orina o por el sudor, pero la mayor parte se deposita en los huesos, hígado y riñones, resaltando que la acumulación es mayor en los niños que en los adultos.

Las personas expuestas a plomo en un ambiente industrial, presentan intoxicación crónica con aparición de anemia, efectos en el sistema nervioso, encefalopatías, temblores, dolor de cabeza, pérdida de la memoria, debilidad muscular, etc.

Recientes estudios realizados en EEUU y en Australia<sup>#</sup>, concluyen que la exposición de plomo en los niños afecta negativamente la evolución intelectual.

#### • ZINC

**Fuentes naturales:** Los sulfuros, carbonatos y silicatos son las fuentes más importantes de zinc. La corteza terrestre contiene un 0.004% de cinc.

**Utilización industrial.** Recubrimientos de otros metales, hierro y aceros galvanizados; metalurgia, galvanoplastia y aleaciones (latón); industrias farmacéuticas y químicas; fungicidas e insecticidas, pigmentos y pinturas

**Efectos en las plantas y en los animales.** Es un micro nutriente esencial y es uno de los metales poco peligrosos, aunque su toxicidad puede aumentar debido a la presencia de arsénico plomo, cadmio y antimonio.

**Toxicidad en el hombre.** Tiene efectos tóxicos debido a la inhalación de sus humos debido a los baños procedentes de galvanoplastia. Su inhalación prolongada produce escalofríos, fiebre y mareos.

Como recomendación se tiene que los contenedores de alimentos no sean de zinc o galvanizados, en agua, no se presenta este problema, esto se debe a que los alimentos ácidos pueden disolver el zinc y así causar envenenamientos.

# ANEXO B

## REPUBLICA DE COLOMBIA MINISTERIO DE AGRICULTURA

### DECRETO 1594 DEL 26 DE JUNIO DE 1984

Por el cual se reglamenta parcialmente el Título I de la Ley 9 de 1979, así como el Capítulo II del Título VI -Parte III- Libro II y el Título III de la Parte III -Libro I- del Decreto - Ley 2811 de 1974 en cuanto a usos del agua y residuos líquidos.

EL PRESIDENTE DE LA REPUBLICA DE COLOMBIA,  
en uso de las atribuciones que le confiere el numeral 3 del artículo 120 de la Constitución política,

#### DECRETA: CAPITULO VI DEL VERTIMIENTO DE LOS RESIDUOS LIQUIDOS

**Artículo 60:** Se prohíbe todo vertimiento de residuos líquidos a las calles, calzadas y canales o sistemas de alcantarillado para aguas lluvias, cuando quiera que existan en forma separada o tengan esta única destinación.

**Artículo 61:** Se prohíbe la inyección de residuos líquidos a un acuífero, salvo que se trate de la reinyección de las aguas provenientes de la exploración y explotación petrolífera y de gas natural, siempre y cuando no se impida el uso actual o potencial del acuífero.

**Artículo 62:** Se prohíbe la utilización de aguas del recurso, del acueducto público o privado y las de almacenamiento de aguas lluvias, con el propósito de diluir los vertimientos, con anterioridad a la descarga al cuerpo receptor.

**Artículo 63:** Se permite la infiltración de residuos líquidos siempre y cuando no se afecte la calidad del agua del acuífero en condiciones tales que impida los usos actuales o potenciales.

**Artículo 64:** Cuando en el presente Decreto se haga referencia a normas de vertimiento, se entenderá por tales las contenidas en este Capítulo con las modificaciones o adiciones que el Ministerio de Salud o la EMAR, establezcan de acuerdo con los procedimientos señalados en el Capítulo XI de este Decreto.

**Artículo 65: Declarado nulo por el Consejo de Estado en Sentencia del 14 de agosto de 1992.** Con fundamento en las disposiciones de este Decreto y las demás vigentes sobre la materia, la EMAR fijará en cada caso las normas que deben cumplir los vertimientos a un cuerpo de agua o a un alcantarillado, previamente a la instalación, modificación, ampliación de una fuente contaminante, o desarrollo de un plan de cumplimiento por parte de cualquier usuario.

Cuando se trate de normas específicas de vertimiento para protección de los recursos naturales, estas deberán ser fijadas por la EMAR.

**Artículo 66:** Las normas de vertimiento serán fijadas teniendo en cuenta los criterios de calidad establecidos para el uso o los usos asignados al recurso.

En los tramos en donde se asignen usos múltiples, las normas de vertimiento se establecerán teniendo en cuenta los valores más restrictivos de cada uno de los parámetros fijados para cada uso.

El control de los criterios de calidad se hará por fuera de la zona de mezcla, la cual será determinada para cada situación específica por la EMAR.

**Artículo 67:** Para el control del cumplimiento de las normas de vertimiento por parte de cada usuario, se deberá tener en cuenta que cuando la captación y la descarga se realicen en un mismo cuerpo de agua, en las mediciones se descontarán las cargas de los contaminantes existentes en el punto de captación.

**Artículo 68:** Los usuarios existentes que amplíen su producción, serán considerados como usuarios nuevos con respecto al control de los vertimientos que correspondan al grado de ampliación.

**Artículo 69:** Los responsables de todo sistema de alcantarillado deberán dar cumplimiento a las normas de vertimiento contenidas en el presente Decreto.

**Artículo 70:** Los sedimentos, lodos, y sustancias sólidos provenientes de sistemas de tratamiento de agua o equipos de contaminación ambiental, y otras tales como cenizas, cachaza y bagazo, no podrán disponerse en cuerpos de aguas superficiales, subterráneas, marinas, estuarinas o sistemas de alcantarillado, y para su disposición deberá cumplirse con las normas legales en materia de residuos sólidos.

**Artículo 71:** Para efectos del control de la contaminación del agua por la aplicación de agroquímicos, se tendrá en cuenta:

- a. Se prohíbe la aplicación manual de agroquímicos dentro de una franja de tres (3) metros, medida desde las orillas de todo cuerpo de agua.
- b. Se prohíbe la aplicación aérea de agroquímicos dentro de una franja de treinta (30) metros, medida desde las orillas de todo cuerpo de agua.
- c. La aplicación de agroquímicos en cultivos que requieran áreas anegadas artificialmente requerirá concepto previo del Ministerio de Salud o de su entidad delegada y de la EMAR.
- d. Además de las normas contenidas en el presente artículo sobre aplicación de agroquímicos, se deberán tener en cuenta las demás disposiciones legales y reglamentarias sobre la materia.

## DE LAS NORMAS DE VERTIMIENTO

**Artículo 72:** Todo vertimiento a un cuerpo de agua deberá cumplir, por lo menos, con las siguientes normas:

Referencia	Usuario Existente	Usuario Nuevo
pH	5 a 9 unidades	5 a 9 unidades
Temperatura	< 40°C	< 40°C
Material flotante	Ausente	Ausente
Grasas y aceites carga	Remoción > 80% en carga	Remoción > 80% en carga
Sólidos suspendidos, domésticos o industriales 80% en carga	Remoción > 50% en carga	Remoción >

Demanda bioquímica de oxígeno:

Para desechos domésticos carga	Remoción > 30% en carga	Remoción > 80% en
Para desechos industriales carga	Remoción > 20% en carga	Remoción > 80% en

Carga máxima permisible (CMP), de acuerdo con lo establecido en los artículos 74 y 75 del presente Decreto.

**Parágrafo: Declarado nulo por el Consejo de Estado en Sentencia del 14 de agosto de 1992.** De acuerdo con las características del cuerpo receptor y del vertimiento, la EMAR decidirá cuál o cuáles de las normas de control de vertimiento señaladas en este artículo podrán excluirse.

**Artículo 73:** Todo vertimiento a un alcantarillado público deberá cumplir, por lo menos, con las siguientes normas:

Referencia	Valor
pH	5 a 9 unidades
Temperatura	< 40°C
Acidos, bases o soluciones ácidas o básicas que puedan causar contaminación; sustancias explosivas o inflamables.	Ausentes
Sólidos sedimentables	10 ml/l
Sustancias solubles en hexano	100 mg/l

Referencia	Usuario Existente	Usuario Nuevo
Sólidos suspendidos para desechos domésticos e industriales carga	Remoción > 50% en carga	Remoción > 80% en

Demanda bioquímica de oxígeno:

Para desechos domésticos carga	Remoción > 30% en carga	Remoción > 80% en
Para desechos industriales carga	Remoción > 20% en carga	Remoción > 80% en
Caudal máximo	1.5 veces el caudal	promedio horario

Carga máxima permisible (CMP) de acuerdo a lo establecido en los artículos 74 y 75 del presente Decreto.

**Parágrafo: Declarado nulo por el Consejo de Estado en Sentencia del 14 de agosto de 1992.** De acuerdo con las características del cuerpo receptor y del vertimiento, la EMAR decidirá cuál o cuáles de las normas de control de vertimiento anotadas, podrán excluirse.

**Artículo 74:** Las concentraciones para el control de la carga de las siguientes sustancias de interés sanitario, son:

Sustancia	Expresada como	Concentración (mg/l)
-----------	----------------	----------------------

Arsénico	As	0.5
Bario	Ba	5.0
Cadmio	Cd	0.1
Cobre	Cu	3.0
Cromo	Cr <sup>+6</sup>	0.5
Compuestos fenólicos	Fenol	0.2
Mercurio	Hg	0.02
Níquel	Ni	2.0
Plata	Ag	0.5
Plomo	Pb	0.5
Selenio	Se	0.5
Cianuro	CN-	1.0
Difenil policlorados	Concentración de agente activo	No detectable
Mercurio orgánico	Hg	No detectable
Tricloroetileno	Tricloroetileno	1.0
Cloroformo	Extracto Carbón Cloroformo (ECC)	1.0
Tetracloruro de carbono	Tetracloruro de Carbono	1.0
Dicloroetileno	Dicloroetileno	1.0
Sulfuro de carbono	Sulfuro de carbono	1.0
Otros compuestos organoclorados, cada variedad	Concentración de agente activo	0.05
Compuestos organofosforados, cada variedad	Concentración de agente activo	0.1
Carbamatos		0.1

**Parágrafo:** Cuando los usuarios, aún cumpliendo con las normas de vertimiento, produzcan concentraciones en el cuerpo receptor que excedan los criterios de calidad para el uso o usos asignados al recurso, el Ministerio de Salud o las EMAR podrán exigirles valores más restrictivos en el vertimiento.

**Artículo 75:** La carga de control de un vertimiento que contenga las sustancias de que trata el artículo anterior, se calculará mediante la aplicación de las siguientes ecuaciones:

$$A = (Q) (CDC) (0.0864)$$

$$B = (Q) (.CV) (0.0864)$$

**Parágrafo:** Para los efectos de las ecuaciones a que se refiere el presente artículo adoptanse las siguientes convenciones:

A: Carga de control, kg/día.

Q: Caudal promedio del vertimiento, l/seg.

B: Carga en el vertimiento, kg/día.

CDC: Concentración de control, mg/l.

CV: Concentración en el vertimiento, mg/l.

0.0864: Factor de conversión.

**Parágrafo 2:** La carga máxima permisible (CMP) será el menor de los valores entre A y B.

**Artículo 76:** Cuando la carga real en el vertimiento sea mayor que la carga máxima permisible (CMP), aquella se deberá reducir en condiciones que no sobrepase la carga máxima permisible.

**Artículo 77:** Cuando el caudal promedio del vertimiento se reduzca y por consiguiente la concentración de cualesquiera de las sustancias previstas en el artículo 74 se aumente, la carga máxima permisible (CMP) continuará siendo la fijada según el parágrafo 2 del artículo 75 del presente Decreto.

**Artículo 78:** El control del pH, temperatura (T), material flotante, sólidos sedimentables, caudal y sustancias solubles en hexano, en el vertimiento, se hará con base en unidades y en concentraciones. El de los sólidos suspendidos y el de la demanda bioquímica de oxígeno con base en la carga máxima permisible (CMP), de acuerdo con las regulaciones que establezca la EMAR.

**Artículo 79:** Las normas de vertimiento correspondiente a las ampliaciones que hagan los usuarios del recurso se calcularán de acuerdo con lo establecido en los artículos 75, 76, 77 y 78 del presente Decreto.

**Artículo 80:** El control de vertimientos para las ampliaciones deberá efectuarse simultáneamente con la iniciación de las operaciones de ampliación o modificación.

**Artículo 81:** Las ampliaciones deberán disponer de sitios adecuados para la caracterización y aforo de sus efluentes.

**Artículo 82:** De acuerdo con su caracterización, todo vertimiento puntual o no puntual, además de las disposiciones del presente Decreto deberá cumplir con las normas de vertimiento que establezca la EMAR.

**Artículo 83:** Los usuarios que a la fecha de expedición del presente Decreto estén desarrollando obras conforme a las exigencias de la EMAR respectiva o del Ministerio de Salud, deberán cumplir con las normas de vertimiento establecidas en los plazos convenidos.

**Parágrafo:** Los usuarios a que hace referencia el presente artículo, una vez expirados los plazos de los permisos o autorizaciones correspondientes, deberán cumplir con las normas contenidas en el presente Decreto o cualesquiera otras que en desarrollo del mismo establezca la EMAR.

**Artículo 84:** Los residuos líquidos provenientes de usuarios tales como hospitales, lavanderías, laboratorios, clínicas, mataderos, así como los provenientes de preparación y utilización de agroquímicos, garrapaticidas y similares, deberán ser sometidos a tratamiento especial de acuerdo con las disposiciones del presente Decreto y aquellas que en desarrollo del mismo o con fundamento en la ley establezcan el mismo y la EMAR.

**Artículo 85:** El Ministerio de Salud y la EMAR establecerán las normas que deberán cumplir los vertimientos de residuos líquidos radiactivos.

**Artículo 86:** Toda edificación, concentración de edificaciones o desarrollo urbanístico, turístico o industrial fuera del área de cobertura del sistema de alcantarillado público, deberá dotarse de sistemas de recolección y tratamiento de residuos líquidos conforme a las normas especiales que para cada caso señalen el mismo y la EMAR correspondiente.

**Artículo 87:** Se prohíbe el vertimiento de residuos líquidos no tratados provenientes de embarcaciones, buques, naves u otros medios de transporte marítimo, fluvial o lacustre, en aguas superficiales dulces, marinas y estuarinas.

**Parágrafo:** La EMAR fijará las normas de vertimiento para el caso contemplado en este artículo teniendo en cuenta lo establecido en el presente Decreto.

**Artículo 88:** Los puertos deberán contar con un sistema de recolección y manejo para los residuos líquidos provenientes de embarcaciones, buques, naves y otros medios de transporte. Dichos sistemas deberán cumplir con las normas de vertimiento.

**Artículo 89:** Las disposiciones del presente Decreto también se aplicarán a las exploraciones y explotaciones petroleras o de gas natural, el beneficio del café, los galpones, las porquerizas, los establos y similares.

**Artículo 90:** En ningún caso se permitirán vertimientos de residuos líquidos que alteren las características existentes en un cuerpo de agua que lo hacen apto para todos los usos señalados en el presente Decreto.

**Artículo 91:** No se admite ningún tipo de vertimiento:

- a. En las cabeceras de las fuentes de agua.
- b. En un sector aguas arriba de las bocatomas para agua potable, en extensión que determinará, en cada caso, la EMAR conjuntamente con el Ministerio de Salud.
- c. En aquellos cuerpos de agua que la EMAR y el Ministerio de Salud, total o parcialmente declaren especialmente protegidos.

**Artículo 92:** El Ministerio de Salud o su entidad delegada, así como la EMAR, establecerán el sitio de toma de muestras para la evaluación de las concentraciones de sustancias de interés sanitario en un vertimiento.

**Artículo 93:** Cuando en un cuerpo de aguas se presenten vertimientos accidentales o por fuerza mayor o caso fortuito, tales como de petróleo, hidrocarburos y otras sustancias, que originen situaciones de emergencia, el Ministerio de Salud coordinará con la EMAR los procedimientos tendientes a controlar dicha situación.

**Artículo 94:** Se prohíbe el lavado de vehículos de transporte aéreo y terrestre en las orillas y en los cuerpos de agua, así como el de aplicadores manuales y aéreos de agroquímicos y otras sustancias tóxicas y sus envases, recipientes o empaque.

**Artículo 95:** Se prohíbe el vertimiento de residuos líquidos sin tratar, provenientes del lavado de vehículos aéreos y terrestres, así como el de aplicadores manuales y aéreos, recipientes, empaques y envases que contengan o hayan contenido agroquímicos u otras sustancias tóxicas.

**Parágrafo:** Los residuos líquidos provenientes de embarcaciones, buques, naves o medios de transporte similares, se dispondrán de conformidad con el artículo 88 de este Decreto.

**Artículo 96:** Los usuarios que exploren, exploten, manufacturen, refinan, transformen, procesen, transporten o almacenen hidrocarburos o sustancias nocivas para la salud y para los recursos hidrobiológicos, deberán estar provistos de un plan de contingencia para la prevención y control de derrames, el cual deberán contar con la aprobación de la EMAR y el Ministerio de Salud o su entidad delegada.

**Artículo 97:** El Ministerio de Salud o la EMAR podrán prohibir el vertimiento de residuos líquidos que ocasionen altos riesgos para la salud o para los recursos hidrobiológicos, o exigir la ejecución de un programa de control de emergencia.

## ANEXO C

### CÁLCULO DEL ICC (INDICE DE CARGA CONTAMINANTE) PROPUESTO POR MINIDIOLA Y GUERRERO<sup>3</sup>

Para obtener una herramienta que permita valorar aproximadamente la contaminación generada por los efluentes líquidos del proceso de refinación química de oro, se plantea el diseño de un índice de carga contaminante (ICC).

El ICC para los efluentes del proceso de refinación química de oro, engloba las diferentes variables fisicoquímicas que se determinaron durante la caracterización, con el objeto de mostrar su efecto contaminante y su posible incidencia en los vertidos.

En la construcción de un índice de calidad se requiere de una calificación tanto cualitativa como cuantitativa para el vertido, la cual para el caso en estudio se definió como se indica en la Tabla 14.

La escala de calificación estándar consta de las siguientes valoraciones\*

**Tabla 14. Descriptores de calidad para los ICC**

VALORACION	CALIDAD
0	Pésimo
10	Muy malo
20	Malo
30	Desagradable
40	Impropio
50	Normal
60	Aceptable
70	Agradable
80	Bueno
90	Muy bueno
100	Excelente

Para cada una de las variables de estudio se elabora una escala de calificación que se denominó estándar, a partir de esta se genera una tabla de calificación con las diferentes variables de estudio, dando un rango de calificación de 0 a 100, y partiendo de tres puntos que son, el valor de emisión ideal que sería el 100% de calidad, el valor normal tomado del máximo permisible que sería el 50%, y el valor de la variable cuando excede 50 veces el máximo permisible que daría un porcentaje de calidad del 0%.

En la Tabla 17, se describen las escalas de calificación estándar, cualitativa y cuantitativa, para cada variable de estudio.

Tomando como base los tres puntos que están predeterminados, el siguiente paso es ajustar las escalas a una ecuación, mediante el ajuste de estos datos a diferentes modelos

---

\* OTT,W.R.(1978)

matemáticos de curvas, se encontraron dos comportamientos diferentes entre el rango inferior y el rango superior. El primero sigue un modelo lineal y el segundo tiene el comportamiento de una curva; esto se debe, en el primer caso a que la diferencia entre el valor ideal y el máximo valor permisible están muy cercanos y la escala se puede ajustar a una línea recta, mientras que en la segunda situación entre el valor máximo permisible y la diferencia es muy grande para los mismos rangos de calificación de porcentaje de contaminación.

Para la construcción de la escala del rango superior de cada variable, se tomo como base para los espaciamentos las siguientes consideraciones:

- Impropio: 2 veces por encima de la norma
- Desagradable: 5 veces por encima de la norma
- Malo: 10 veces por encima de la norma
- Muy malo: 20 veces por encima de la norma
- Pésimo: 50 veces por encima de la norma

Las anteriores calificaciones se ajustaron a la ecuación de una curva, que describe su comportamiento.

Los espaciamentos de la escala del rango inferior se obtuvieron dividiendo el intervalo en partes iguales.

Las ecuaciones fueron ajustadas gráficamente en Microsoft Excel, aceptando su validez para correlaciones que estuviesen dentro del intervalo  $0.99 \leq R^2 \leq 1.00$ .

Para el diseño del ICC, la escala de calificación se asume como la valoración de la calidad de esa variable en el efluente; por consiguiente se le denomina como parámetro de calidad 'Q'.

A continuación se presenta la Tabla 15, que contiene las ecuaciones para los rangos superior e inferior, correspondientes a la escala de calificación para cada variable de estudio

**Tabla 15. Ecuaciones para los rangos de calificación estándar de cada variable**

VARIABLE	ECUACIÓN RANGO SUPERIOR	ECUACION RANGO INFERIOR
pH (pH)	$Q_{pH} = 10 \text{ pH} - 10$	
Acidez (AC)	$Q_{AC} = -1,0017AC + 49,342$	$Q_{AC} = 0$
Temperatura (T)	$Q_T = 27,318 \text{ Ln}(T) - 4,9556$	$Q_T = -5,3425T + 209,45$
Conductividad (CT)	$Q_{CD} = -54,883 \text{ Ln}(CT) + 186,43$	$Q_{CD} = -4,0059CT + 97,033$
Turbidez (TB)	$Q_{TB} = -12,861 \text{ Ln}(TB) + 70,376$	$Q_{TB} = -10TB + 100$
Oxígeno disuelto (Ox)	$Q_{OX} = 10 * OX$	$Q_{OX} = 10 * OX + 50$
Sólidos disueltos (SD)	$Q_{SD} = -12,861 \text{ Ln}(SD) + 138,52$	$Q_{SD} = -0,05SD + 100$
Sólidos suspendidos (SS)	$Q_{SS} = -12,861 \text{ Ln}(SS) + 129,6$	$Q_{SS} = -0,1SS + 100$
Plata (Ag)	$Q_{Ag} = -12,861 \text{ Ln}(Ag) + 40,763$	$Q_{Ag} = -100Ag + 100$
Cobre (Cu)	$Q_{Cu} = -12,861 \text{ Ln}(Cu) + 63,806$	$Q_{Cu} = -16,667Cu + 100$
Hierro (Fe)	$Q_{Fe} = -12,861 \text{ Ln}(Fe) + 91,074$	$Q_{Fe} = -2Fe + 100$
Zinc (Zn)	$Q_{Zn} = -12,861 \text{ Ln}(Zn) + 79,29$	$Q_{Zn} = -5Zn + 100$
Níquel (Ni)	$Q_{Ni} = -7,996 \text{ Ln}(Ni) + 56,54$	$Q_{Ni} = -25Ni + 100$
Plomo (Pb)	$Q_{Pb} = -12,861 \text{ Ln}(Pb) + 40,763$	$Q_{Pb} = -100Pb + 100$
Cadmio (Cd)	$Q_{Cd} = -12,861 \text{ Ln}(Cd) + 20,065$	$Q_{Cd} = -500Cd + 100$
Aluminio (Al)	$Q_{Al} = -12,861 \text{ Ln}(Al) + 70,376$	$Q_{Al} = -10Al + 100$
Sodio (Na)	$Q_{Na} = -12,861 \text{ Ln}(Na) + 117,82$	$Q_{Na} = -0,25Na + 100$

Ya que en la caracterización de los efluentes, no todas las parámetros analizados tienen la misma incidencia contaminante, se establecieron grupos de estas variables de acuerdo a su grado de influencia sobre la contaminación; estos grupos de importancia (GDI) se indican en la Tabla 16, sus variables y respectivos pesos de incidencia ambiental.

**Tabla 16. Grupos de importancia (GDI), sus variables y respectivos pesos de incidencia ambiental**

GRUPO DE IMPORTANCIA(GDI)	VARIABLES QUE INCLUYE	PESO DE INCIDENCIA AMBIENTAL (w)
I	pH, ACIDEZ	0.2
II	Temperatura	0.05
III	Conductividad	0.05
IV	Oxígeno Disuelto	0.05
V	Turbidez, Sólidos	0.05
VI	Metales Altamente Tóxicos (Cd)	0.25
VII	Metales Tóxicos (Cu,Pb,Ag)	0.20
VIII	Metales Medianamente Tóxicos (Ni)	0.10
IX	Metales Ligeramente Tóxicos (Al, Zn, Fe ,Au ,Na)	0.05

Los ICC se calculan matemáticamente a partir de la siguiente ecuación:

$$ICC = \sum_{i=1}^n W_i * \overline{Q_{ij}}$$

Donde:

- 
- $\overline{Q_{ij}}$  : promedio del parámetro de calidad, calculado para cada grupo de importancia
- $W_i$ : Peso asignado a cada grupo de importancia
- n: número total de grupos
- j: Grupo de importancia.

**Tabla 17** Escalas estándar para calificación del nivel de carga contaminante de los efluentes del proceso de refinación química de oro y plata con ácido nítrico en los talleres de Bucaramanga y su área metropolitana

ESCALAS DE CALIFICACION ESTANDAR																		
Calificación	%	pH	T	AC	CT	OX	TB	SD	SS	Ag	Cu	Fe	Zn	Ni	Pb	Cd	Al	Na
Pésimo	0	1-14	> 50 />-8	50	30	0	250	50000	25000	25	150	1250	500	100	25	5	250	10000
Muy Malo	10	2-13	45/-6	20	24,87	1	100	20000	10000	10	60	500	200	40	10	2	100	4000
Malo	20	3-12	40/-4	10	20,77	2	50	10000	5000	5	30	250	100	20	5	1	50	2000
Desagradable	30	4-11	36 / -2	5	16,92	3	25	5000	2500	2,5	15	125	50	10	2,5	0,5	25	1000
Impropio	40	5-10	32 0	2	14,68	4	10	2000	1000	1	6	50	20	4	1	0,2	10	400
Normal	50	6-9,5	<30 /<5	0	12	5	5	1000	500	0,5	3	25	10	2	0,5	0,1	5	200
Aceptable	60	6,5	<28/ >10	0	9,6	5,4	4	800	400	0,4	2,4	20	8	1,6	0,4	0,08	4	160
Agradable	70	9	<26 />12	0	4,2	5,8	3	600	300	0,3	1,8	15	6	1,2	0,3	0,06	3	120
Bueno	80	8,5	24 14	0	4,8	6,2	2	400	200	0,2	1,2	10	4	0,8	0,2	0,04	2	80
Muy Bueno	90	8	22 15	0	2,4	6,6	1	200	100	0,1	0,6	5	2	0,4	0,1	0,02	1	40
Excelente	100	7	21 16	0	0	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

## ANEXO D

### TRATAMIENTO Y APLICACION DE LOS LODOS GENERADOS EN LOS PROCESOS FISCOQUÍMICOS DE PRECIPITACIÓN-COAGULACION<sup>20</sup>

En el tratamiento fisicoquímico que se efectúa sobre el efluente, se remueven los componentes altamente contaminantes, como son los metales pesados que están en forma iónica y que precipitan como hidróxidos metálicos los cuales se depositan en forma de lodo en el fondo del recipiente, cuando se adiciona un agente precipitante sobre la solución en estudio.

Estos hidróxidos precipitados, tienen altas concentraciones de metales, que de una u otra manera pueden afectar el equilibrio ecológico. Con el fin de realizar una aproximación al problema asociado a la presencia de estos metales, esta sección proporciona una herramienta teórica que incluye la posible disposición y tratamiento de los lodos generados durante el proceso fisicoquímico empleado.

**Manejo de los lodos.** Según la clasificación de los lodos\*, que se producen en el tratamiento de los efluentes de refinación de oro con ácido nítrico, estos son clasificados como residuos de carácter peligroso, ya que contienen materiales y sustancias que pueden causar daño a la salud humana o al medio ambiente y que deben ser dispuestos en sitios especiales con las medidas adecuadas de seguridad.

Es muy importante asegurar que el medio de recolección y transporte sea adecuado y que los sitios temporales de almacenamiento estén debidamente construidos y ubicados en un relleno ya sea de carácter municipal o privado en donde se garantice su total confinamiento, debido a que algunos de estos metales pueden lixiviar, contaminando los suelos y las aguas subterráneas. Por estas últimas razones, es importante llevar a cabo un secado del lodo antes de su disposición final para minimizar la producción del lixiviado, reducir la humedad, disminuir el volumen del lodo, facilitar su manejo y hacer más económico su tratamiento posterior.

**Disposición final de los lodos.** Un buen tratamiento y una disposición eficiente de los lodos, requiere de una caracterización con el fin de acceder a las diferentes alternativas de utilización y disposición final.

En la Tabla 18 se presenta la concentración de los iones metálicos presentes en los precipitados de hidróxidos metálicos producidos después del proceso fisicoquímico

---

\* GUIA AMBIENTAL PARA LA FORMULACION DE PLANES DE PRETRATAMIENTO DE EFLUENTES INDUSTRIALES.

**Tabla 18. Concentración de iones metálicos presentes en los lodos producidos en el después del tratamiento fisicoquímico al efluente proveniente del PQRO, por adición de  $\text{Ca(OH)}_2$  , a diferentes valores de pH.**

Metales pesados	pH 5,0	pH 6,0	pH 7,0	pH 8,0	pH 9,0
Cu [ppm]	27575	27657	27659	27659	27656
Zn [ppm]	157,2	233,7	276,1	282,1	282,2
Ni [ppm]	19,35	26,42	29,16	36,446	36,63
Pb [ppm]	8,63	8,65	9,16	8,709	8,60
Fe [ppm]	28,55	28,60	28,80	28,57	28,54
Mn [ppm]	0,00	0,00	0,00	0,06	0,09
Ag [ppm]	1,19	1,21	1,22	1,22	1,25

A continuación se presentan algunas de las posibles alternativas para el tratamiento y disposición de los lodos:

**Deposición en vertederos de residuos sólidos urbanos.** Con el consiguiente incremento, no solo del volumen total de residuos sino también del nivel de metales pesados presentes en los mismos. Esta alternativa no permite valorizar adecuadamente el residuo.

**Incineración.** Permite el aprovechamiento energético de los lodos, aunque este procedimiento presenta el inconveniente de requerir instalaciones que exigen una fuerte inversión económica y personal altamente especializado. Desde el punto de vista ambiental se ha de tener presente que los metales pesados pueden formar especies volátiles en la zona de combustión, condensando sobre las partículas de ceniza volante.

**Bombeo de lodos hasta niveles inferiores del suelo o subsuelo.** Con el consiguiente riesgo de contaminación de acuíferos y aguas subterráneas. Tampoco este procedimiento permite valorizar el lodo como materia prima.

**Tratamiento de los lodos como mejoradores de suelos.** Permite una valorización del residuo gracias a los nutrientes que contiene, a la vez que mejora las características del suelo, aunque su uso esta condicionado por el contenido en metales pesados. Esta interesante opción permite un mejor aprovechamiento de los lodos, ya que, además de proporcionar nutrientes, facilitan el transporte de los mismos, incrementan la retención de agua y mejoran el suelo cultivable. Por tanto al uso estrictamente agrícola hay que sumar la posibilidad de que se les pueda utilizar para regenerar suelos estériles o bien tratar suelos de bosques, lo que permitiría mejorar la cubierta vegetal redundando en una menor escorrentía. Como podemos observar de todas las opciones mencionadas esta última le corresponde un valor añadido que no alcanzan las demás suponiendo a su vez un ahorro en fertilizantes.

Con el fin de evaluar adecuadamente el riesgo que conlleva la utilización de lodos generados en el PQRO con fines agrícolas y forestales, conviene tener en cuenta el conjunto de factores que determinan la movilidad de los metales pesados en el suelo a tratar :

- **pH.** A menor pH es decir suelos ácidos, mayor solubilidad de los metales y por tanto mayor movilidad de estos, con lo que se incrementa la toxicidad para las plantas. Un buen remedio a esto, sería evitar la aplicación del lodo a suelos ácidos o que sean susceptibles de recibir vertidos ácidos.

- **Contenido de materia orgánica.** Los suelos que presentan contenidos de materia orgánica tienen un nivel relativamente bajo de captura de metales por las plantas, debido a la alta capacidad de complejación de las moléculas orgánicas, especialmente al aumentar el tamaño de estas. No obstante, a medida que la materia orgánica se degrada, las formas moleculares resultan ser más sencillas, con lo que el proceso de retención de metales disminuye, favoreciendo la lixiviación de los mismos y permitiendo su movilización.

- **Potencial redox.** Las condiciones reductoras favorecen la solubilización de los metales presentes en los suelos.

- **La granulometría del suelo.** Condiciona la captura de metal por las plantas, de modo que una textura arcillosa contribuye a una menor acumulación de metales en las plantas cultivadas en suelos contaminados.

- **El tratamiento del suelo con óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso.** Previene la movilización de los metales pesados gracias a la alta capacidad de absorción ejercida sobre la mayoría de los metales, especialmente sobre Pb, así como por el carácter básico que los mismos confieren a los suelos aplicados, favoreciendo, por tanto, la coprecipitación del metal.

- **La aplicación de los lodos a suelos calizos.** Mejora la retención de los metales, ya que el proceso de hidrólisis queda contrarrestado por la presencia del carbonato de calcio, el cual previene el descenso del pH impidiendo la movilización de metales y permitiendo la precipitación del carbonato correspondiente.

**Utilización de los lodos como materia prima en la obtención de nuevos tipos de pigmentos a partir de zeolitas.** Actualmente se están realizando algunas investigaciones sobre los diferentes usos de los vertimientos de las industrias galvánicas y de metales, lo cual tiene como finalidad no ver estos efluentes como residuos, sino como subproductos y que a su vez tengan uso en la industria como materia prima.

Un uso de gran importancia es el de transformar los hidróxidos metálicos precipitados en óxidos de los metales presentes en los efluentes y así obtener nuevos tipos de pigmentos inorgánicos, que se puedan utilizar en la industria de materiales de construcción, ornamentales, pinturas, etc.

Se realizó un trabajo en Cuba, que consiste en la adición de zeolitas a una solución saturada de hidróxidos metálicos y que luego de una filtración, homogenización y calcinación de este producto, se obtienen óxidos de los metales presentes en los efluentes del PQRO.

Las zeolitas además de intercambiar iones y adsorberlos cuando están finamente pulverizadas, acumulan en sus estructuras alta energía superficial, lo que favorece la formación de los óxidos de los metales absorbidos sobre su superficie al ser sometidas a calcinación.

El procedimiento de obtención de los pigmentos consiste en la trituración de las zeolitas hasta una granulación inferior a las 100 micras. Este polvo de zeolita se enriquece en iones metálicos por arrastre y adsorción de hidróxidos de estos metales. Hay que tener en cuenta que el pH de la solución debe ser neutro o ligeramente alcalino y además el ion metálico debe encontrarse en una concentración del 10-20% en peso con respecto a la masa de zeolita.

Luego la solución es filtrada o decantada y la masa es secada y homogenizada. Una vez homogenizada, esta masa es sometida a calentamiento cuya temperatura depende del ion metálico y del tipo de zeolita de forma tal que se obtiene un producto estable. Por ejemplo para el cobre la temperatura de estabilización es 790°C, para el níquel 725°C, para el manganeso 920°C.

Este producto es sometido a trituración dependiendo del uso que se destine. Si el pigmento es para pinturas, debe ser un polvo impalpable y para pigmento cerámico la fineza necesaria se logra al moler la mezcla constituyente del esmalte.

Los colores obtenidos dependen del ión metálico, de la temperatura de tratamiento, del tipo de zeolita y del uso en que se destine.

Los colores obtenidos son variados: verde, azul, rosado, crema, amarillo, etc. Por ejemplo el cobre proveniente de los efluentes residuales de la refinación de oro, luego del tratamiento térmico anteriormente mencionado produce un pigmento que se ha utilizado en la obtención de esmalte cerámico color verde. El cromo de las plantas de cromado, luego del mismo tratamiento térmico, da origen a un pigmento color verde que es usado en la preparación de pintura a base silicato y en la coloración de baldosas. Las soluciones con alto contenido de hierro producen pigmentos de color rojo ocre, utilizados en la coloración de pinturas.

Se puede considerar la transformación de estos hidróxidos metálicos en óxidos de metales, como una alternativa adecuada para una posible utilización de los lodos producidos después del tratamiento fisicoquímico a los efluentes provenientes del PQRO y proyectarlos como materia prima para la producción de nuevos productos en la industria de pigmentos.

## ANEXO E

**Tabla 9. Porcentaje de cobre precipitado en cada una de las pruebas de cementación a diferentes tiempos de trabajo**

% DE RECUPERACIÓN DE COBRE				
Tiempo de prueba [min]	Prueba 1	Prueba2	Prueba 3	Prueba 4
60	35,72	97,54	48,38	91,44
90	41,81	97,80	59,84	96,71
120	57,22	98,12	61,54	97,99
180	61,16	98,13	65,86	98,02

## ANEXO F

### METODO PARA ANÁLISIS DE LOS PARÁMETROS DE CALIDAD DEL AGUA

**CLORUROS.** Utilícese una muestra de 100ml o una porción adecuada diluida a 100ml. Si la muestra tiene mucho color, añádanse 3 ml de suspensión de  $Al(OH)_3$ , mézclese, déjese sedimentar y fíltrese.

Valórense directamente las muestras con pH 7 y 10.

Ajústese el pH a 7 o 10 con  $H_2SO_4$  o  $Na(OH)$  si no estuvieran en esta zona. Añádase 1.0ml de solución indicadora de  $K_2CrO_4$ . titúlese con  $AgNO_3$  patrón hasta un punto final amarillo rosado. Estandarice el  $AgNO_3$  titulante y establezca el valor del blanco de reactivos por el método de titulación descrito anteriormente.

Cálculos:

$$mg Cl^-/l = \frac{(A - B) * N * 35450}{mlMuestra}$$

A = ml valoración para la muestra.

B = ml valoración para el blanco.

N = normalidad de  $AgNO_3$ .

### NITRITOS (Método Calorimétrico)

- Se toman 50ml de la muestra, de los patrones de 0,02, 0,04, 0,06, 0,08 y 0,16 ppm de Nitritos y del blanco de reactivos, se colocan en vasos de reactivos, se colocan en vasos de precipitado.
- Luego se llevan a un pH de 7.0, teniendo en cuenta que el pHmetro debe estar previamente calibrado con soluciones de pH de 7 y 4.
- Se adiciona 1ml del reactivo sulfanilamida, se deja reaccionar entre 2 a 8 minutos y luego se adiciona 1 ml del reactivo que da el color : El clorhidrato de 1-n-naftil etilendiamina.

- Se deja desarrollar el color entre 10 minutos y dos horas, se lee a 543 nm, pasando primero el blanco de reactivos, la curva y por ultimo las muestras.

#### **ACIDEZ**

- Tomar en un erlenmeyer 100ml de agua a analizar.
- Adicionar 3 gotas de solución de fenolftaleina.
- Valorar sobre un fondo blanco con la solución patrón de hidróxido de sodio, hasta aparición de una débil coloración rosa, característica del viraje a pH 8,3.
- Cálculos (ml de NaOH gastados X N NaOH X 50000)/ Volumen muestra ml.

#### **SÓLIDOS TOTALES**

- Se activan cápsulas de porcelana a 105°C, se enfrían y se pesan.
- Se les adiciona 100ml de muestra y se colocan a 105°C en una estufa por una hora.
- Se enfrían, se pesan y se hallan así: 
$$\frac{(pesofinal - pesoinicial) * 1000000}{VolumenMuestra}$$

#### **SÓLIDOS DISUELTOS**

- Se filtran 50ml de muestra y se activan una cápsulas de porcelana.
- El filtrado se recoge en la cápsula y se coloca a 180°C por una hora.
- Se deja enfriar y se calculan así: 
$$\frac{(pesofinal - pesoinicial) * 1000000}{VolumenMuestra}$$

#### **SÓLIDOS SUSPENSADOS TOTALES**

- Se activan papeles de filtro, lavándolos con agua y se colocan a 105°C por una hora.
- Se pesan y se adiciona 50 ml de muestra a 105°C por una hora.
- Se deja enfriar y se pesan lo papeles de filtro.
- Se halla el valor por la siguiente formula: 
$$\frac{(pesofinal - pesoinicial) * 1000000}{VolumenMuestra}$$

## ANEXO G

A continuación se presentan las normas utilizadas para la medición de los parámetros fisicoquímicos.

**Tabla 19. Normas utilizadas en la medición de parámetros fisicoquímicos.**

VARIABLES	UNIDADES	NORMA
pH	Unidades de pH	ASTM D 1293-01
Temperatura	°C	ASTM E1-58
Acidez	ppm CaCO <sub>3</sub>	ASTM D 1067-02
Conductividad	mS/cm	ASTM D 1125-82
Oxígeno disuelto	ppm	ASTM D 5847-05
Turbidez	NTU	ASTM D 1889-00
Sólidos	ppm	ASTM 2540
Metales	ppm	ASTM Standards. Vol.11-01.1986