



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

"TÉCNICAS DE RECUPERACION DE ZINC"

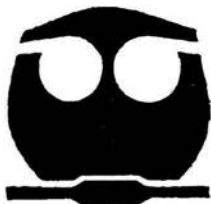
**TRABAJO ESCRITO VÍA CURSOS  
DE EDUCACIÓN CONTINUA**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**INGENIERO QUÍMICO**

P R E S E N T A

**GREGORIO BELTRÁN FRAGOSO**



MEXICO, D.F.



**EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUÍMICA**

2004



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente	Dr. Prof. Carlos Mauricio Castro Acuña
Vocal	M. en C. Aurora de los Ángeles Ramos Mejía
Secretario	Dr. Francisco Javier Garfias Vásquez
1er. Suplente	Dr. Alfonso Duran Moreno
2do. Suplente	Dr. Sara Elvia Meza Galindo

Sitio donde se desarrollo el tema:

**Facultad de Química**  
**Universidad Nacional Autónoma de México.**

Asesor del tema:



---

DR. FRANCISCO JAVIER GARFIAS VÁSQUEZ

Sustentante:



---

GREGORIO BELTRAN FRAGOSO

## DEDICATORIA

A mi madre Rosa Fragoso Valverde.

A la memoria de mi padre Gildardo Beltrán Valverde.

A mis hermanos Leonor, Julio, Gildardo y Benjamín.

Quiero expresar profunda gratitud.

A mi *Alma Mater* Universidad Nacional Autónoma de México.

A los miembros del jurado: Dr. Carlos M. Castro Acuña, M. en C. Aurora de los  
Ángeles Ramos Mejía y Dr. Francisco J. Garfias Vásquez que fueron tan amables  
de revisar éste trabajo.

## CONTENIDO

<b>Introducción</b>	1
<b>Capítulo I: Generalidades del Zinc</b>	3
Historia	3
Propiedades	3
Minerales de Zinc	4
Extracción del Zinc	5
Usos del Zinc	7
Fisiología del Zinc	7
Necesidades en la Dieta	8
Riesgos	8
Medidas de Salud y Seguridad	10
Legislación	11
<b>Capítulo II: Métodos de Recuperación de Zinc</b>	14
Intercambio Iónico	14
Separación por Membranas	17
Generalidades	17
Osmosis Inversa	18
Nanofiltración	19
Electrodialisis	19
Precipitación Química	21
Procesos electroquímicos	23
Procesos Biológicos	25
<b>Discusión</b>	28
<b>Conclusiones</b>	32
<b>Bibliografía</b>	33

## INTRODUCCIÓN

Los avances en la ciencia y la tecnología desde la revolución industrial, han aumentado la capacidad del ser humano para explotar los recursos naturales. Sin embargo, esto ha generado perturbaciones en los ciclos biogeoquímicos elementales.<sup>1</sup> La introducción repentina de compuestos químicos o la reubicación masiva de materiales naturales en diferentes compartimientos ambientales, con frecuencia puede abatir la capacidad de autolimpieza de los ecosistemas receptores y por lo tanto dar como resultado la acumulación de contaminantes a niveles problemáticos y hasta perjudiciales.

La contaminación ambiental es hoy día un tema de preocupación mundial ya que sus efectos deletéreos tienen impacto no sólo sobre la salud de las poblaciones humanas sino también sobre los ecosistemas y la compleja cadena de relaciones existente en ellos. El impacto sobre los ecosistemas, indirectamente también afecta la salud de las poblaciones humanas. En México, la contaminación en cuerpos de agua es un problema importante.

Las fuentes de contaminación ambiental tienen dos categorías: las antropogénicas, es decir las que surgen como resultado de actividades humanas, principalmente industriales y fuentes difusas como las tuberías, los constituyentes de productos, la combustión de subproductos, el tráfico, etc.; y las de origen natural, como el vulcanismo y la erosión del suelo. Entre los compuestos tóxicos ambientales de mayor importancia y más difíciles de separar se encuentran los metales pesados. El crecimiento demográfico en zonas urbanas y la rápida industrialización han provocado el deterioro del ambiente debido al aumento de sus concentraciones en el agua, suelo y aire.

Los metales pesados son elementos químicos cuyo peso específico o densidad es mayor o igual a  $5 \text{ g/cm}^3$ <sup>2,3</sup>. Aunque una serie de elementos químicos suelen considerarse metales pesados por presentar origen y comportamiento asociado, tal es el caso del cianuro o arsénico. Muchos metales pesados son esenciales para la vida como Cu, Zn, Mn, mientras que otros no se les conoce función biológica como Au, Ag, Pb, Cd, pero se convierten en tóxicos cuando la exposición de la biota es excesiva. Esto quiere decir que el problema de los metales pesados es limitar la exposición a niveles que no causen efectos perjudiciales.

La actividad industrial libera en los sistemas naturales acuáticos muchos metales pesados como cadmio (Cd), Cobre (Cu), plomo (Pb), mercurio (Hg), etc. Debido a su movilidad en los ecosistemas acuáticos naturales y a su toxicidad para las formas superiores de vida, se les ha dado prioridad como los contaminantes inorgánicos más importante en el ambiente. Motivo por el cual hace necesario acelerar la eliminación de los estos contaminantes para remediar los problemas existentes y disminuir su impacto.

Su efecto en el ambiente depende de la reacción del metal con el agua, de la presencia de otros metales, así como de factores químicos y físicos que influyen en la fisiología de los organismos y en la estructura química del metal en el agua. Entre los tres iones metálicos más peligrosos para la salud humana están el Pb, el Hg y el Cd.<sup>4</sup>

Entre los mecanismos moleculares que determinan la toxicidad de los metales pesados se encuentran:

1. El desplazamiento de iones metálicos esenciales de biomoléculas y bloqueo de grupo funcionales.
2. Modificación de la conformación activa de biomoléculas, especialmente enzimas y polinucleóticos.
3. Modificación de otros agentes biológicamente activos.<sup>5</sup>

El presente trabajo escrito contiene información recogida que se centra en analizar al zinc como elemento químico, mostrar los efectos que la exposición como contaminante puede tener sobre la salud de los individuos o poblaciones así como mostrar los diferentes métodos utilizados en la recuperación o remoción del ión de las aguas residuales.

Para la remoción de metales pesados de los cuerpos de agua y de las aguas residuales se aplican varios métodos que incluyen: Precipitación, Intercambio Iónico, Filtración, Tratamientos Electroquímicos, Tecnologías de Membranas, Recuperación por Evaporación y algunos métodos alternos Biológicos.

## Generalidades del Zinc

El **zinc** o **cinc** es un elemento químico de número atómico 30 y símbolo **Zn** situado en el grupo 12 de la tabla periódica de los elementos.

### Historia

Aunque los griegos y los romanos sabían como producir latón (aleación de cobre y zinc, la cual contiene del 3 al 45% de zinc), el cual **fue** usado en épocas tan remotas como 8000 a. C., el zinc puro era desconocido.

Antes del 1500 d. C. los chinos y los hindúes ya conocían al zinc como metal, y, aunque no se sabe como fueron producidas, monedas que contenían 99% de zinc fueron utilizadas durante la dinastía Ming (1368 – 1644). En un libro escrito en 1637, los chinos describieron la producción de zinc por fusión controlada en pozos.

Las propiedades metalúrgicas del zinc fueron ambiguamente descritas en Europa cuando el zinc arribó desde la India y China **después** del establecimiento de relaciones comerciales con el oriente próximo.

La primera producción de zinc a nivel industrial se realizó en Inglaterra, donde fue producido a gran escala desde 1720, cimentada probablemente en el conocimiento de los métodos de fabricación empleados en Asia oriental.

La buena resistencia a la corrosión atmosférica que posee el zinc impulsó su uso como recubrimiento de piezas de acero, en especial de láminas. El galvanizado por inmersión en caliente – el proceso anticorrosivo más antiguo – se introdujo en Francia en 1836.

### Propiedades

Propiedades físicas:

Masa atómica relativa	118.71
Punto de Fusión	505.6 K
Calor de Fusión	7029 J/mol



El considerablemente bajo punto de evaporación de 906°C (a condiciones estándar) del zinc es importante en la producción pirometalúrgica de éste. El zinc puede ser trabajado a temperaturas tan bajas como 120°C, y su buena maleabilidad es la base de algunos de sus usos.

En la serie electroquímica, el zinc es más negativo que el hierro (-0.763 V y -0.440 V respectivamente), lo cual fundamenta el uso del zinc como ánodo de sacrificio. El uso de zinc como recubrimiento del hierro está basado en la formación de recubrimientos pasivos – carbonato de zinc – originados fundamentalmente por reacción con la atmósfera.

#### Propiedades químicas:

El zinc tiene un estado de oxidación de 2 en todos sus compuestos. Forma complejos con amoníaco, aminas, con iones cianuro y halogenuros. El zinc se disuelve en ácidos minerales, usualmente con el desprendimiento de hidrógeno, pero en ácido nítrico con el desprendimiento de  $\text{NO}_x$ . Es usado como un fuerte agente reductor en procesos químicos, principalmente en la forma de polvo o gránulos. El cloruro y sulfato de zinc son muy solubles en agua, mientras que el óxido, el carbonato, el fosfato, el silicato y los complejos orgánicos son insolubles o poco solubles.

#### Minerales de zinc

Con una concentración promedio en la corteza de la tierra de 65 g / Ton (0.0065%), el zinc es el vigésimo cuarto elemento en orden de abundancia, y sólo se encuentra en estado químicamente combinado. Actualmente, el mineral de zinc más importante es la blenda de zinc, los otros minerales mencionados aquí son solamente de importancia local. El zinc nativo es prácticamente inexistente.

Blenda de zinc, también denominada como esfalerita (el sulfuro de zinc  $\text{ZnS}$ ), tiene una composición teórica de 67.09% de zinc y 32.91% de azufre, su color varía del amarillo brillante hasta el negro, dependiendo del contenido de hierro, cristaliza en sistema tetraédrico regular. La impureza más importante de la blenda es el sulfuro de hierro,  $\text{FeS}$ , el cual siempre está presente en concentraciones entre el 0.3 y el 20%. Los compuestos sulfurosos de plomo (Pb), cadmio (Cd), manganeso (Mn) y cobre (Cu) a veces también están presentes. La blenda de zinc a veces también contiene pequeñas cantidades de

Arsénico (As), estaño (Sn), bismuto (Bi), cobalto (Co), mercurio (Hg), indio (In), Talio (Tl), galio (Ga) y germanio (Ge). La Wurzita es una modificación hexagonal del sulfuro de zinc. La Smithsonita,  $ZnCO_3$ , tiene la composición teórica de 52.14% de zinc, 35.10% de  $CO_2$ . Un poco de  $ZnO$  puede ser reemplazado por  $FeO$ ,  $MnO$ ,  $CaO$ , o  $MgO$ , así que el contenido de  $ZnO$  puede ser tan bajo como 20%. Otras impurezas típicas incluyen al  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  y  $Al_2O_3$ .

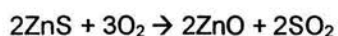
Las reservas calculadas de zinc en el mundo están estimadas en  $185.3 \times 10^6$  toneladas de zinc. Las reservas potenciales alcanzan el orden de  $118.1 \times 10^6$  toneladas, siendo los países con mayores reservas los de Canadá, Estados Unidos, México, Perú, y Brasil.

### **Extracción del Zinc**

La extracción pirometalúrgica así como la hidrometalúrgica del zinc requieren del óxido de zinc como materia prima, por lo cual la blenda de zinc se somete primariamente un proceso de tostación, el cual remueve el azufre como  $SO_2$  y convierte el  $ZnS$  en  $ZnO$ .

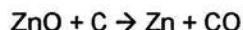
El proceso de tostación puede llevarse a cabo en varios tipos de hornos distintos, siendo los más predominantes el de lecho fluidizado— para la extracción vía lixiviación y electrólisis, y el sinterizado, para la vía de reducción carbotérmica.

La reacción general del proceso de tostación es como sigue:



### Vía pirometalúrgica

El proceso de reducción carbotérmica del  $ZnO$  sigue la siguiente ecuación:



Esta reacción es fuertemente endotérmica, por lo cual requiere de una considerable adición de calor; los métodos más antiguos para la extracción de zinc por esta vía son los de retorta horizontal y vertical; debido al bajo punto de fusión del zinc, éste se volatiliza y tiene que ser condensado en condensadores enfriados con aire.

Otro método utilizado es el denominado proceso Sterling, la mezcla de sinter de zinc y coque se calienta en un horno de arco eléctrico, hasta una temperatura en la que se forma una escoria líquida. El plomo presente, bajo estas condiciones se reducirá a metal líquido, y el azufre reaccionará con el hierro y el cobre para formar una mata líquida. El vapor de zinc se extrae del horno y se condensa.

Por último, el cuarto y principal método es el proceso de alto horno ISP (Imperial Smelting Processes Ltd.), en este proceso, el calor necesario para la reducción es provisto por la oxidación de C a  $\text{CO}_2$  y CO por medio de aire, el CO reacciona con el ZnO y otros óxidos para dar una mezcla de gas de salida con aproximadamente 5% de zinc, 10% de  $\text{CO}_2$  y 20% de CO; dado que la presencia de  $\text{CO}_2$  puede dar lugar a la reoxidación del zinc se quema un exceso de aire para elevar la temperatura a la salida del horno y desplazar el equilibrio de Boudouart hacia la predominancia de CO. Después de la condensación, se obtiene el producto que es una mezcla líquida de plomo y zinc que se enfría hasta aproximadamente  $440^\circ\text{C}$ . A esta temperatura el fundido se separa en dos líquidos, una fase rica en plomo con un poco de zinc, y una fase rica en zinc con un poco de plomo; al ser menos densa, esta última fase es fácilmente separable por decantación o cualquier otro método y esta constituida por aproximadamente 99 % de zinc, el cual puede utilizarse para galvanización.

#### Vía hidrometalúrgica

Esta es la vía más importante para la obtención de zinc en la actualidad. El ZnO se lixivia con ácido sulfúrico, dando como producto una solución neutra de  $\text{ZnSO}_4$  que se somete a electrolisis para dar zinc metálico y ácido sulfúrico. Durante la electrolisis solo una parte del zinc contenido se deposita, la otra parte regresa junto con el electrolito ácido a los procesos de lixiviación. Debido a que el potencial de reducción del zinc es más negativo que el del hidrógeno, la electrolisis de zinc es posible solo gracias a la elevada sobretensión del hidrógeno sobre el zinc, la cual se incrementa al aumentar la densidad de corriente. El sobrevoltaje del hidrógeno disminuye con la presencia de impurezas. La sobretensión del hidrógeno también aumenta al disminuir la temperatura por lo cual no se permite que la temperatura del electrolito esté por arriba de  $30^\circ\text{C}$ .

El potencial o fem (fuerza electromotriz) necesaria para producir zinc metálico en la industria es de 3.5 V (esto incluye el potencial de equilibrio, la sobretensión anódica y catódica y el potencial ohmico de la celda), la eficiencia de la corriente es alrededor de 90% (la corriente efectivamente utilizada para producir zinc), lo cual hace que el consumo de energía por kilogramo de zinc sea alrededor de 3.2 kWh ( $Kw = VI/1000$ , donde V es el voltaje o potencial e I es la intensidad de corriente).

La electrolisis se efectúa usando cátodos de aluminio laminado duro, el sobrevoltaje del hidrógeno sobre el aluminio también es bastante alto. Cada uno o dos días el zinc producido se desprende de las láminas de aluminio. Los ánodos se hacen de plomo o aleaciones de plomo – antimonio o plomo – plata. Tales aleaciones se usan para proteger los ánodos ya que son mecánicamente más resistentes y al disminuir el sobre voltaje para liberar oxígeno, no se disuelven.

Comenzando con una solución esencialmente neutra de  $ZnSO_4$ , la electrólisis se efectúa hasta el punto en donde se deposita la mitad del contenido de Zinc. Para esto el contenido de ácido del electrolito ha aumentado a más de 1000 g/L. procediendo a regresar la solución a la planta de lixiviación.

### **Usos del Zinc**

La principal aplicación del zinc —cerca del 50% del consumo anual— es el galvanizado del acero para protegerle de la corrosión, protección efectiva incluso cuando se agrieta el recubrimiento ya que el cinc actúa como ánodo de sacrificio. Otros usos incluyen baterías, el zinc metálico se puede troquelar para la fabricación de piezas de automóviles, equipos eléctricos, herramientas de maquinaria ligera, equipos informáticos, juguetes y artículos ornamentales. Cuando se alea con cobre, se obtiene el importante grupo de aleaciones denominadas bronces.

### **Fisiología del Zinc**

El zinc posee una serie de propiedades químicas que lo hacen único y muy útil en varios sistemas biológicos y, por lo tanto, participe de un gran número de procesos metabólicos.<sup>6</sup> Tiene un papel muy activo en el sitio catalítico de un número importante de sistemas enzimáticos; a diferencia del hierro y del cobre, no cambia su estado electroquímico, por lo

que no es útil en reacciones de óxido-reducción; sin embargo, por la misma razón, el organismo no corre riesgo de daño por oxidación, lo que permite que el zinc sea transportado y utilizado más fácilmente. Además de su papel como ion catalítico, el zinc también destaca por ser un ion estructural que participa en algunas membranas biológicas o en los ácidos nucleicos.<sup>7,8</sup> Puede formar enlaces cruzados como en las bases de los llamados "dedos de zinc", que caracterizan a algunas proteínas de transcripción.<sup>9,10</sup> El zinc es necesario para la integridad de las histonas, proteínas íntimamente involucradas con el ADN, además de ser un componente de las polimerasas del ADN y del ARN y de enzimas citosólicas involucradas en la síntesis de proteínas, razón por la cual se ha mencionado que el zinc puede desempeñar un papel central en el crecimiento celular.<sup>6</sup> Por otra parte, también se ha sugerido que el zinc puede ser un regulador intracelular con una importancia biológica similar a la del calcio; sin embargo, es poco lo que se sabe acerca de esa función.<sup>8</sup>

En consideración a la extraordinaria variedad de funciones biológicas de este nutrimento, hasta el momento ha resultado prácticamente imposible asociar la bioquímica del zinc con los aspectos clínicos y funcionales debidos a su deficiencia. Sin embargo, es claro que el aporte de este nutrimento por debajo de las cantidades apropiadas puede interferir con la función celular en gran variedad de sitios.

### **Necesidades en la Dieta**

La dieta normal del hombre proporciona de 10 a 15 mg de zinc por día, lo que se considera suficiente. Las necesidades varían en función del crecimiento, de la reparación tisular y de la excreción obligatoria. Las necesidades parecen ser máximas durante la gestación y el desarrollo fetal, así como en la lactancia. Algunas de las manifestaciones clínicas de los déficits crónicos de zinc en el hombre son: retraso del crecimiento, hipogonadismo en los varones, alteraciones cutáneas, falta de apetito, letargo mental y retardo en la cicatrización de las heridas.<sup>11</sup>

### **Riesgos**

En general, las sales de zinc son astringentes, higroscópicas, corrosivas y antisépticas. Su acción precipitante sobre las proteínas constituye la base de sus efectos astringente y antiséptico y se absorben con relativa facilidad por vía cutánea.

La solubilidad del zinc en líquidos ligeramente ácidos, en presencia de hierro, ha provocado la ingestión accidental de grandes cantidades de zinc por la preparación de alimentos ácidos, como jugos de frutas, en recipientes de hierro galvanizado desgastados. Entre 20 minutos y 10 horas después de la ingestión se presentó fiebre, náuseas, vómitos, dolor de estómago y diarrea.

Varias sales de zinc pueden entrar al organismo por inhalación, a través de la piel o por ingestión y producir intoxicación. El cloruro de zinc produce úlceras cutáneas. Varios compuestos de zinc presentan riesgo de incendio y de explosión. La fabricación electrolítica de zinc puede producir nieblas que contengan ácido sulfúrico y sulfato de zinc y que pueden irritar el aparato respiratorio y digestivo y producir erosión dental. En los procesos metalúrgicos en que se utiliza zinc puede tener lugar una exposición al arsénico, el cadmio, el manganeso, el plomo y posiblemente, el cromo y la plata, con sus correspondientes riesgos. Dado que el arsénico se encuentra frecuentemente asociado con el zinc, puede ser una fuente de exposición al gas arsina, sumamente tóxico, al disolver el zinc en ácidos o álcalis.<sup>11</sup>

En la metalurgia y la producción de zinc, las operaciones de soldadura y corte de metales galvanizados o zincados, o las operaciones de fundición y soldadura del latón o el bronce, el riesgo más frecuente derivado del zinc y sus compuestos es la exposición a los humos de óxido de zinc, que puede causar la fiebre de los humos metálicos. Los síntomas de este trastorno son: ataques de escalofríos, fiebre irregular, sudoración profusa, náuseas, sed, cefalea, dolores en las extremidades y sensación de extremo cansancio. Las crisis son de corta duración (en la mayoría de los casos, se observa una recuperación completa en las 24 horas siguientes a la aparición de los síntomas), y parece que se desarrolla tolerancia. En los trabajadores que participan en las tareas de envasado de óxido de zinc se han descrito aumentos de la protoporfirina eritrocítica libre. Los humos de cloruro de zinc son irritantes para los ojos y las mucosas.<sup>12</sup>

En un accidente sucedido con un generador de humos, las 70 personas que resultaron expuestas presentaron diversos grados de irritación de los ojos, nariz, garganta y pulmones. De los 10 fallecimientos, algunos se produjeron a las pocas horas por edema

pulmonar y otros más tarde por bronconeumonía. En otra ocasión, dos bomberos se vieron expuestos a humos de cloruro de zinc procedentes de un generador de humos durante una demostración de extinción de incendios, uno de ellos por un breve espacio de tiempo y el otro durante varios minutos. El primero se recuperó rápidamente, en tanto que el segundo falleció al cabo de 18 días por insuficiencia respiratoria. Poco tiempo después de producirse la exposición se observó un rápido ascenso de la temperatura y una marcada inflamación de las vías respiratorias altas. En las radiografías de tórax se observaron infiltrados pulmonares difusos y la autopsia reveló una proliferación fibroblástica activa y cor pulmonale (hipertrofia e insuficiencia del ventrículo derecho del corazón).<sup>12</sup>

El fosforo de zinc, que se utiliza como raticida, es tóxico para el hombre tanto por vía oral, como inhalado o inyectado y, junto con el cloruro de zinc, es la más peligrosa de las sales de zinc. Estas dos sustancias han sido la causa de las únicas muertes claramente debidas a una intoxicación por zinc.

La presencia de cromato de zinc en la preparación de las pinturas utilizadas por los carroceros de automóviles, los hojalateros y los fabricantes de muebles metálicos se ha asociado con la aparición de ulceraciones nasales y dermatitis en los trabajadores expuestos. El cloruro de zinc tiene un efecto cáustico que puede producir ulceraciones en los dedos, manos y antebrazos de las personas que manipulan maderas impregnadas con esta sustancia o que la utilizan como fundente en operaciones de soldadura. Se ha descrito que el polvo de óxido de zinc puede bloquear los conductos de las glándulas sebáceas y provocar un eczema papular o pustuloso en los trabajadores encargados del envasado de este compuesto.<sup>11, 12</sup>

### **Medidas de Salud y Seguridad**

El polvo fino de zinc y de algunos de sus compuestos puede presentar un riesgo de incendio o explosión si se almacena en lugares húmedos, que son fuentes de combustión espontánea. Los residuos de las reacciones de reducción pueden inflamar materiales combustibles. El nitrato amónico, el bromato, el clorato, el etilo, el nitrato, el permanganato y el picrato de zinc presentan, todos ellos, un importante riesgo de incendio y explosión. Además, el etilo de zinc arde espontáneamente en contacto con el aire. Por este motivo,



deben conservarse en lugares frescos, secos y bien ventilados, lejos de cualquier fuente de calor, llamas o agentes oxidantes fuertes.

Siempre que el zinc se caliente hasta el punto de producir humo, es muy importante contar con una ventilación adecuada. La mejor manera de garantizar la protección individual sobre el riesgo de fiebre por humos metálicos es la instalación de extractores de gases locales o, en determinadas situaciones, el uso de campanas o máscaras con suministro de aire. Los trabajadores expuestos a los humos de cloruro de zinc deben utilizar equipos de protección individual constituidos por ropa protectora, protección facial y ocular contra productos químicos y equipos de protección respiratoria adecuados. La exposición a los humos de cloruro de zinc debe tratarse mediante la irrigación abundante de las áreas expuestas.<sup>12</sup>

### **Legislación**

Los límites máximos permisibles en las descargas de aguas residuales quedan determinados por la legislación en:

- o La Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, "que establece los Límites Máximos Permisibles de Contaminantes en las Descargas de Aguas Residuales en Aguas y Bienes Nacionales", en la tabla 1 se muestran dichos valores para metales pesados.
- o La Norma Oficial Mexicana NOM 002-ECOL-1996, "que establece Los Límites Máximos Permisibles de Contaminantes en las Descargas de Aguas Residuales a los Sistemas de Alcantarillado Urbano o Municipal". (tabla 2).

Mientras que la regulación del agua para consumo humano la determina:

- o La Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, "Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización". (tabla 3).



**TABLA 1 LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA METALES PESADOS Y CIANUROS**

PARÁMETROS (*)	RÍOS						EMBALSES NATURALES Y ARTIFICIALES				AGUAS COSTERAS				SUELO					
	Uso en riego agrícola (A)		Uso público urbano (B)		Protección de vida acuática (C)		Uso en riego agrícola (B)		Uso público urbano (C)		Explotación pesquera, navegación y otros usos (A)		Recreación (B)		ESTUARIOS (B)		Uso en riego agrícola (A)		HUMEDALES NATURALES (B)	
(miligramos por litro)	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.
Arsénico	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2
Cadmio	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.05	0.1	0.1	0.2
Cianuros	1.0	3.0	1.0	2.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0
Cobre	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4	6.0	4	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4	6.0	4.0	6.0
Cromo	1	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	1	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	1	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	0.5	1.0
Mercurio	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01	0.01	0.02	0.005	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01
Níquel	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4
Plomo	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	5	10	0.2	0.4
Zinc	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20

(\*) Medidos de manera total.

P.D. = Promedio Diario P.M. = Promedio Mensual N.A. = No es aplicable

(A), (B) y (C): Tipo de Cuerpo Receptor según la Ley Federal de Derechos.

**TABLA 2. Límites Máximos Permisibles de contaminantes de las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.**

<b>LIMITES MÁXIMOS PERMISIBLES</b>			
<b>Parámetros (mg/L, excepto cuando se especifique otra)</b>	<b>Promedio Mensual</b>	<b>Promedio Diario</b>	<b>Instantáneo</b>
Grasas y aceites	50	75	100
Sólidos sedimentales (ml/L)	5	7.5	10
Arsénico total	0.5	0.75	1
Cadmio total	0.5	0.75	1
Cianuro total	1	1.5	2
Cobre total	10	15	20
Cromo hexavalente	0.5	0.75	1
Mercurio total	0.01	0.015	0.02
Níquel total	4	6	8
Plomo total	1	1.5	2
<b>Zinc total</b>	<b>6</b>	<b>9</b>	<b>12</b>

**TABLA 3. Límites permisibles de calidad de agua para uso y consumo humano.**

<b>Característica</b>	<b>Límite Permissible</b>
Aluminio	0.20
Arsénico (Nota 2)	0.05
Bario	0.70
Cadmio	0.005
Cianuros (como CN <sup>-</sup> )	0.07
Cloro residual libre	0.2-1.50
Cloruros (como Cl <sup>-</sup> )	250.00
Cobre	2.00
Cromo total	0.05
Dureza total (como CaCO <sub>3</sub> )	500.00
Fierro	0.30
Fluoruros (como F <sup>-</sup> )	1.50
pH (potencial de hidrógeno) en unidades de pH	6.5-8.5
Plomo	0.01
Sodio	200.00
Sólidos disueltos totales	1000.00
Sulfatos (como SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> )	400.00
Yodo residual libre	0.2-0.5
<b>Zinc</b>	<b>5.00</b>

**Nota 1.** Los límites permisibles de metales se refieren a su concentración total en el agua, la cual incluye los suspendidos y los disueltos.

**Nota 2.** Los límites se expresan en mg/L, excepto cuando se indique otra unidad.

## Métodos de Recuperación de Zinc

Para la remoción y recuperación de zinc de los cuerpos de agua y de las aguas residuales se aplican varios métodos, entre los más comunes se incluyen: Intercambio Iónico, Tecnologías de Membranas (Osmosis Inversa, Nanofiltración y electrodiálisis), Precipitación Química, Tratamientos Electroquímicos, y algunos métodos alternos Biológicos. En este capítulo se explican las principales características de cada uno de éstos métodos.

### Intercambio Iónico

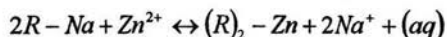
El intercambio iónico se define como un proceso donde una sustancia insoluble remueve iones de carga positiva o negativa de una solución electrolítica y desprende otros de la misma carga dentro de la solución en cantidad equivalente químicamente.<sup>13</sup>

El intercambio iónico tiene similitud con la adsorción, en ambos casos, una especie disuelta es tomada por un sólido, pero la diferencia es que el intercambio iónico es un proceso estequiométrico y la adsorción no. En ésta el soluto (electrolito o no) es tomado sin que se inicie un reemplazo por otras especies. Esta distinción parece clara, sin embargo, algunas veces este concepto es difícil de aplicar en la práctica, ya que casi siempre los procesos de intercambio iónico están acompañados por una adsorción o desorción del electrolito.<sup>14</sup>

### Reacción de Intercambio Iónico.

Los intercambiadores iónicos son materiales sólidos insolubles que contienen sitios activos con carga electrostática, positiva o negativa, neutralizada por un ion de carga opuesta. En estos sitios activos tiene lugar la reacción de intercambio iónico.

Esta reacción se puede ilustrar con la siguiente ecuación tomando como ejemplo el intercambio entre el ion sodio,  $\text{Na}^+$ , que se encuentra en los sitios activos de la matriz R, y el ion Zinc,  $\text{Zn}^{2+}$ , presente en la disolución que contacta dicho material.



A medida que la disolución pasa a través de la resina, los iones de zinc presentes en dicha disolución desplazan a los que estaban originariamente en los sitios activos. La eficiencia

de este proceso depende de factores como la afinidad de la resina por un ion en particular, el pH de la disolución si el grupo activo tiene carácter ácido y básico, la concentración de iones de zinc o la temperatura.

## **Clasificación**

### **Intercambiadores Iónicos Inorgánicos**

**Naturales:** Son aluminosilicatos como zeolitas, arcillas minerales y feldspatos.

**Sintéticos:** Generalmente se pueden subdividir en las siguientes categorías:

- Óxidos metálicos hidratados.
- Sales insolubles de metales polivalentes.
- Sales insolubles de heteropoliácidos.
- Sales complejas.
- Zeolitas sintéticas.

### **Intercambiadores Iónicos Orgánicos**

**Resinas orgánicas naturales:** Existen varios polímeros naturales que actúan como intercambiadores iónicos, como la celulosa.

**Las resinas orgánicas sintéticas** de intercambio iónico consisten en un material polimérico reticulado con grupos inorgánicos que actúan como grupos funcionales. Son los materiales más habituales en las aplicaciones de intercambio iónico en la industria.

### **Sistemas de Operación de Intercambio Iónico**

**Técnica en lote:** En las operaciones en lote, se mezcla el intercambiador y la disolución en un recipiente hasta que el intercambio de los iones alcanza el equilibrio. Esta configuración no puede aplicarse para devolver el intercambiador a su forma iónica original, ya que el proceso de regeneración en lote no es químicamente eficiente. Es necesario recuperar el intercambiador por decantación y transferirlo a una columna para proceder a su regeneración. Este método, a pesar de ser muy eficiente, tiene pocas aplicaciones industriales.

**Técnica en Columna:** Esta configuración es la que se emplea más a menudo en los procesos de intercambio iónico. En esta técnica el intercambiador se coloca en una cama empacada en el interior de una columna vertical, a través de la cual fluye la disolución a

tratar. Esta operación requiere que la solución este esencialmente libre de sólidos suspendidos y fijos. Si tales sólidos están presentes, darán como resultado una rápida y excesiva saturación de la columna.

La composición del efluente y su cambio con el tiempo depende de las propiedades del intercambiador iónico, la composición de la alimentación y las condiciones de operación. La operación en la columna es referida como intercambio iónico contracorriente cuando el servicio es en una dirección y la regeneración es en sentido opuesto.

Se llama regeneración al proceso mediante el cual se restablece o mejora un sistema que fue degenerado. En la regeneración se desplazan los iones intercambiados durante la corrida de servicio y retornan al intercambiador a la capacidad de intercambio inicial o a cualquier otro nivel deseado, dependiendo de la cantidad de regenerante usado.

Las sustancias más comúnmente utilizadas como regenerantes son: NaCl, CaCl<sub>2</sub>, CaO y NaOH. Se estima que el 50-60% del costo del intercambiador esta asociado con el costo de la regeneración.

Cuando se utiliza el intercambio iónico para recuperar el zinc, la calidad obtenida después de la regeneración no es adecuada para reutilizarse directamente, frecuentemente se requiere de un ajuste de concentración y pH.

## Separación por Membranas

**Generalidades:** Una membrana es un film que separa dos fases y es capaz de presentar una resistencia selectiva a la transferencia de diferentes constituyentes de un fluido, permitiendo así, la separación de algunos de los elementos de este fluido al aplicarse una fuerza directora a través de la membrana.

Los mecanismos de transferencia a través de las membranas pueden dividirse en tres grupos:

1. **Presión:** La fuerza actuante es una diferencia de presión a través de la membrana. En este caso se utilizan las membranas llamadas semipermeables. La solución es concentrada debido al paso selectivo del agua mientras que los demás elementos de la solución son retenidos en la superficie dependiendo de su tamaño. El agua es la fase que se transfiere bajo el efecto de aplicar una presión. La clasificación en este mecanismo son acorde con el tamaño de sus poros. Los ejemplos de este mecanismo son: microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa.
2. **Permeado:** La fuerza impulsora es la diferencia de actividad a través de la membrana. En este caso la membrana solo permite el paso de los elementos en fase gas. La mezcla de gas es enriquecida por acción de los diferentes rangos de difusión de los componentes a través de la membrana bajo la influencia de la presión ejercida. Por ejemplo la pervaporación.
3. **Diálisis:** la fuerza motriz es una diferencia de actividad o de potencial eléctrico a través de la membrana. Las membranas de este tipo pueden permitir o no el paso de iones, además de que pueden estar cargadas eléctricamente o ser neutras. El paso de los solutos a través de la membrana se obtiene por medio de un gradiente de presión, potencial químico o potencial eléctrico.

Debido a que las membranas utilizadas en la microfiltración y ultrafiltración solo permiten el rechazo de solutos muy gruesos, microorganismos y partículas; además de tener un mayor tamaño de poro, estas son utilizadas en el tratamiento de aguas como clarificadores y desinfección de aguas por lo que los procesos más utilizados en la recuperación de zinc son: Ósmosis Inversa, Nanofiltración y Electrodialisis.

## Ósmosis Inversa

La ósmosis Inversa usa las propiedades de las membranas semipermeables las cuales permiten el paso del agua mientras que los solutos son retenidos. En esencia, el agua es forzada bajo presión a pasar a través de una membrana que los iones de zinc no pueden atravesar (figura 1).

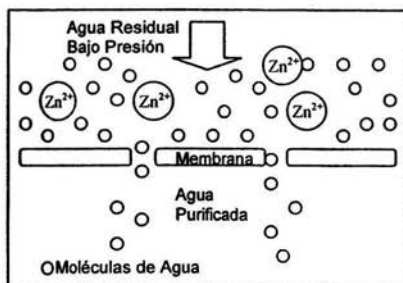


Figura 1 Esquema del proceso utilizado en la ósmosis inversa

Si una solución salina concentrada es separada de una solución más diluida a través de una membrana, la diferencia del potencial químico tiende a promover el paso de agua desde un compartimiento con un bajo potencial hasta aquel con un mayor potencial para equilibrar concentraciones (ósmosis natural), para detener esta difusión, se debe ejercer una presión en el filtrado. La presión osmótica es la presión requerida para detener el flujo del solvente a través de la membrana separando dos soluciones de diferentes concentraciones.

Para separar agua de sólidos disueltos por ósmosis inversa la presión aplicada debe ser mucho mayor que la presión osmótica. El agua que se alimenta a la unidad de ósmosis inversa se debe pretratar para remover sólidos suspendidos.

Los dos tipos básicos de membranas usadas para ósmosis inversa son:

- Natural (Nitrato o acetato de celulosa). Son las más esponjosas y porosas, y son las más usadas en la ósmosis inversa.
- Sintética (fibras de poliamida o nylon). Son utilizadas en desalinización.

La porcentaje de conversión del agua alimentada en una operación de ósmosis inversa es aproximadamente de 75% para alcanzar conversiones mayores se requiere que el agua

alimentada se pretratada, para lo que se requiere remover exceso de turbidez y sólidos suspendidos, ajuste y control de temperatura, inhibición y control de la formación de compuestos que puedan precipitar, desinfección, así como, remover aceites y orgánicos similares.

La ósmosis inversa actúa como un filtro y remueve de 90 a 95% de sólidos inorgánicos disueltos, de 95 a 97% de orgánicos disueltos y 98% de contaminantes biológicos y coloides. Algunas de las limitantes de este de proceso es que algunos gases disueltos atraviesan la membrana ( $H_2S$ ,  $CO_2$  y algunos pesticidas).

### **Nanofiltración**

Es una ósmosis inversa a baja presión, diseñada para eliminar iones polivalentes. Las membranas de nanofiltración son una variación reciente de las de ósmosis inversa, algunas de las características son:

- o El porcentaje de sales monovalentes que permite pasar es relativamente alto, aproximadamente del 30 al 60%.
- o La cantidad de sales divalentes que traspasan es sustancialmente bajo alrededor del 5 al 15%.
- o Permite el paso de los mismos solutos orgánicos que las membranas de ósmosis inversa.

Como las membranas permiten el paso de sales monovalentes la presión osmótica se reduce considerablemente, y por tanto, la energía necesaria de operación del sistema.

### **Electrodiálisis**

Si el agua rica en iones de zinc es sometido a un campo eléctrico aplicando una diferencia de potencial continua entre dos electrodos, entonces los cationes (iones de zinc) son atraídos al electrodo negativo (ánodo) y los aniones son atraídos por el electrodo positivo (cátodo). Si nada impide el movimiento de los iones estos migran a los electrodos tomando lugar la electrólisis.



Sin embargo, si se colocan una serie de membranas de diálisis selectivas entre los electrodos, entonces los iones de zinc pueden pasar a través de las membranas permeables a los cationes pero no pueden traspasar las membranas permeables a los aniones y viceversa, siendo así atrapados en compartimientos alternados. Como resultado se obtiene un flujo con baja concentración de iones y una solución concentrada; adicionalmente, frecuentemente se forman gases en los electrodos tales como hidrógeno en el cátodo y oxígeno en el ánodo (figura 2).

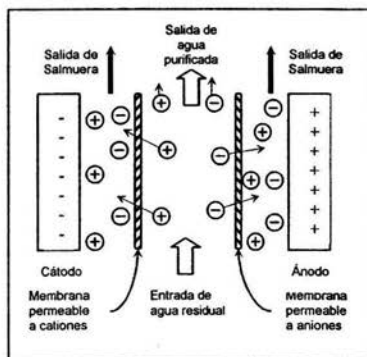


Figura 2 Representación esquemática de una unidad de electrodiálisis Para desalinización de agua.

Las membranas de electrodiálisis son porosas, de una matriz estructural hecha de resina de intercambio iónico sintética. La matriz de la membrana permeable a los cationes tiene una carga negativa debido a la ionización de sus sitios de intercambio catiónico. Los cationes intercambiables dentro del espacio poroso mantienen el balance con la carga negativa de la matriz, de modo que cuando la corriente fluye, los cationes ingresan a los poros y pasan a través de la membrana debido a que las fuerzas eléctricas son mayores que las fuerzas de atracción con la membrana. Dado que la matriz tiene carga negativa, los aniones son repelidos.

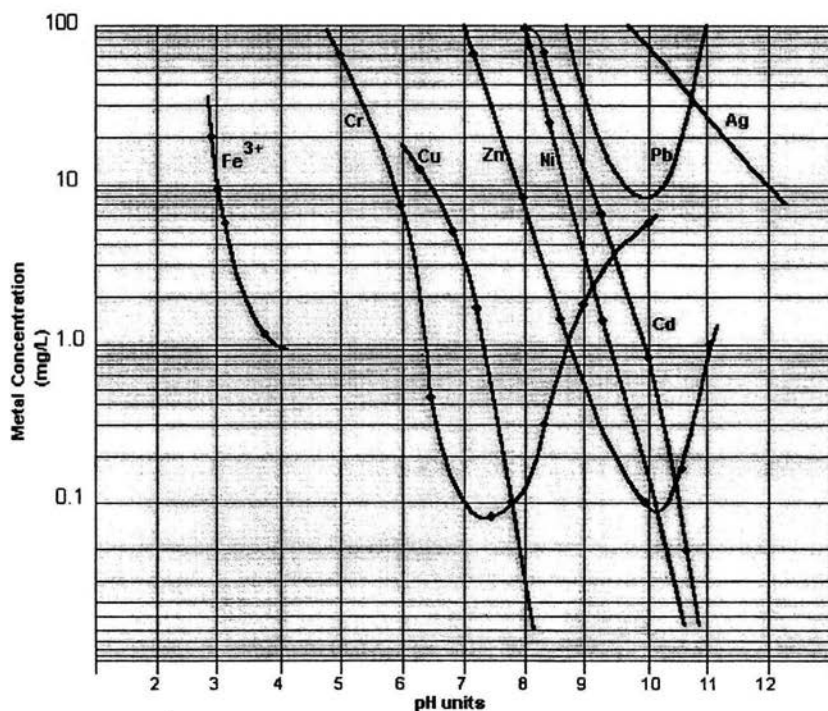
La recuperación de agua alcanza entre un 80-90%. El proceso se deteriora por que se produce ensuciamiento y depósitos de sarro en las membranas, pero si se invierte la polaridad cada 15-30 minutos ayuda a remover las partículas que se hayan depositado en la superficie de las membranas. Los sistemas de electrodiálisis utilizados en el tratamiento contienen desde cientos a varios miles de celdas (dos membranas por celda, aniónica y catiónica).

## Precipitación Química

El método más común utilizado para remover zinc y otros iones metálicos del agua residual es la precipitación. El proceso de remoción se desarrolla mediante la insolubilización de los hidróxidos metálicos, posteriormente se precede a la coagulación a fin de lograr una mejor separación de las fases sólidas y líquidas.

Los precipitados y la regulación del pH se obtienen con la adición de un agente específico, que generalmente es un material alcalino común tal como la cal o hidróxido de sodio. El proceso puede ser fácilmente controlado a través de un medidor de pH.

En la gráfica 1 se muestran las curvas de solubilidad de los principales hidróxidos metálicos, en esta podemos observar que el intervalo de pH donde el zinc precipita esta entre 7 a 11, dependiendo de su concentración.



Gráfica 1 Curvas de solubilidad de los principales hidróxidos metálicos contra el pH.  
(Hoffland Environmental Inc. 2004)

De la misma grafica puede es fácil percatarse que, si se conoce la concentración del zinc en el agua residual se puede leer el pH al que se debe ajustar el agua residual, y lograr que este precipite.

Ciertos iones metálicos, principalmente Cobre, Zinc y Cadmio forman fácilmente complejos con el amoniaco, estos complejos permanecen solubles a pH alto no permitiendo la precipitación del hidróxido metálico. Existen muchos métodos utilizados para destruir los complejos amoniacaes.

El Ion amonio puede ser eliminado por oxidación con cloro u ozono. Sin embargo, el método más económico es la adición de iones sulfuro solubles con lo que se rompe el complejo y se precipita el sulfuro de zinc, además de que también precipitan otros los sulfuros metálicos.

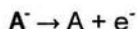
En este tipo de tratamiento la recuperación del zinc resulta muy difícil y costosa, debido a que lo convierte al zinc en residuo y lo mezcla con otros precipitados, además de que genera una gran cantidad de lodos.

## Procesos Electroquímicos

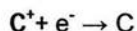
### Electrólisis

El proceso mediante el cual una corriente eléctrica se usa para provocar reacciones de oxidorreducción, que de otra forma no ocurrirían, es decir, que no son espontáneas, se llama electrólisis. Aplicando la diferencia de potencial entre dos electrodos en una solución electrolítica se crea un campo eléctrico el cual hace que los iones comiencen su movimiento. Los cationes se mueven **hacia** el cátodo y los aniones en dirección del ánodo. Cuando se aplica voltaje ocurren las siguientes reacciones en las interfases electrolito - electrodo.

- o En el ánodo: se produce la oxidación con la pérdida de electrones



- o En el cátodo: se produce la reducción con la ganancia de electrones



Un electrolito es aquel compuesto o una solución de éste que es conductor de la corriente eléctrica; y generalmente son los ácidos, las bases y las sales cuando están en solución acuosa o se encuentran fundidas.

El equipo diseñado para lograr que la corriente eléctrica produzca reacciones químicas no espontáneas (electrólisis) se llaman Celdas Electrolíticas, estas están constituidas por un recipiente, un electrolito y dos electrodos conectados a una fuente de corriente directa. Los electrodos son inertes y no intervienen en la reacción química.

Una de las opciones de tratamiento de aguas industriales contaminadas de zinc o algún otro metal basado en la electrólisis; es a través, de la electrodeposición sobre todo cuando las aguas contienen muchos iones disueltos. La electrodeposición puede ser utilizada con dos fines:

1. Producción (proceso de recuperación o beneficio) y
2. Procesos de refinación.

La electrodeposición de metales es el proceso en el cual, se deposita un metal sobre otro metal, haciendo uso de la corriente eléctrica a través de una solución (electrolito) donde se tiene el metal, con el que se quiere recubrir, en forma de iones positivos (cationes) y el

metal a ser recubierto conectado el polo negativo (cátodo) de una fuente de corriente directa.

La forma clásica de recuperar electroquímicamente zinc a partir de soluciones concentradas, es utilizando electrodos planos, pero estos son pocos exitosos cuando se utilizan en la recuperación de soluciones diluidas. Esto es debido a diversas razones, dos de las más importantes se enlistan a continuación:

- La electrorrecuperación es un fenómeno interfacial por lo cual está afectado por el área de los electrodos (área de reacción) y la concentración de los iones, entonces, si se usan soluciones diluidas se requerirá de una mayor área de los electrodos en comparación con una electrodeposición a partir de soluciones más concentradas.
- La cantidad de material transformado es proporcional a la cantidad de corriente eléctrica utilizada, el aumentar la corriente aplicada a un sistema para aumentar la productividad no resulta viable debido a que la energía suministrada representa costos, por lo tanto incrementar la corriente en el caso de soluciones diluidas no resulta una solución viable.

Una alternativa que se perfila como la más viable para tratar este tipo de soluciones es el uso de electrodos de lecho poroso (electrodos de volumen) a través de los cuales se hace pasar un flujo de solución, éstos ofrecen una gran superficie de reacción por unidad de volumen, y un incremento en el coeficiente de transferencia de masa.

## Procesos Biológicos (Alternativos)

Los avances tecnológicos para el abatimiento de la contaminación por metales pesados consisten en el uso selectivo y en el mejoramiento de estos procesos naturales para el tratamiento de residuos particulares. Como parte de la búsqueda de un tratamiento efectivo de los iones de metales se han incorporado el uso de microorganismos.

Las interacciones metal-micro biota son estudiadas con profundidad en el contexto de la biotecnología ambiental, con el objeto de implementar métodos de remoción, recuperación o desintoxicación de metales pesados.

Dependiendo del estado de oxidación en que se presente un metal y la especie que esté formando, un microorganismo puede realizar dos transformaciones posibles:

- Una correspondería a la movilización del metal, es decir el pasar de un estado insoluble inicial (metales asociados a suelos, sulfuros u óxidos metálicos, por ejemplo) correspondiente a una fase sólida, a un estado soluble final, en fase acuosa. Este proceso se conoce con el nombre de lixiviación microbiana.
- El otro corresponde a la inmovilización del metal, es decir el pasar de un estado soluble inicial en fase acuosa a uno insoluble final en fase sólida.

La biosorción es un término general que puede ser utilizado para describir la eliminación de metales y compuestos relacionados de una solución mediante material biológico.

La aplicación industrial de la biosorción ha estado dirigida principalmente hacia los sistemas microbianos. Los microorganismos tales como bacterias, hongos y levaduras pueden incorporar y acumular metales pesados y compuestos organometálicos de su medio externo con alta eficiencia.

Existe una gran variedad de mecanismos tanto fisiológicos como físico-químicos que, en la práctica, son difíciles de distinguir. Por eso todos estos procesos se denominan biosorción, aunque es mucho más apropiado usar este término en relación con aquellos procesos que son independientes del metabolismo. Este tipo de proceso puede tener lugar tanto en células vivas como muertas, y puede ser rápido.<sup>15</sup>

En procesos dependientes del metabolismo, el transporte de metales al interior de las células se realiza a través de un potencial electroquímico transmembrana generado por unas enzimas denominadas ATP-etasas.

Después del transporte, los metales pueden ser compartidos por orgánulos específicos, por ejemplo: vacuolas, en los hongos, y/o dar metales no tóxicos por unión o precipitación. La síntesis de proteínas que unen metales como, por ejemplo, metalotioninas y fitoquelatinas, pueden tener aplicaciones en la recuperación de metales, ya que pueden unir metales preciosos, como el oro, plata y también zinc.

Los procesos dependientes del metabolismo presentan unos niveles altos de incorporación de metales respecto a los que son no dependientes. Pero tienen una serie de desventajas asociadas al uso de biomasa metabolizante en los procesos de eliminación de metales. Los residuos industriales que contienen metales y radionúclidos pueden ser altamente tóxicos para los microorganismos y, por tanto, pueden inhibir su actividad metabólica y/o la división celular, quedando el proceso de eliminación también inhibido. Además, si interesa recuperar el metal que se ha incorporado, es decir, la desorción, o bien regenerar la biomasa, muchas veces el proceso es irreversible, necesitando tratamientos destructivos. En estos casos la práctica más común es la incineración o disolución de la biomasa con ácidos o bases fuertes.

Los microorganismos pueden ser bioacumuladores de metales solubles y particulados, especialmente a partir de concentraciones externas diluidas, por esto las tecnologías basadas en los microorganismos ofrecen una alternativa o ayudan a las técnicas convencionales para la eliminación y/o recuperación de metales.

Los sistemas que utilizan células vivas pueden recurrir tanto a una mezcla de microorganismos como de plantas superiores, llamados Humedales. Por ejemplo, los florecimientos de algas y bacterias fortalecidos por la adición de aguas residuales, disminuye los metales como Cu, Cd, Zn, Hg y Fe de los efluentes mineros.

Los sistemas de tratamiento con humedales son utilizados para una amplia variedad de aplicaciones a través del mundo. Estos son utilizados para el tratamiento secundario y terciario de las aguas residuales municipales, para el manejo de lodos, para el tratamiento de efluentes industriales o de la agricultura así como para el tratamiento de aguas con lixiviados de rellenos sanitarios.

Los sistemas de tratamiento con humedales reproducen fenómenos observados en los pantanos naturales. Estos actúan como filtros para la remoción de materia orgánica (carbón, nitrógeno, y fósforo), de materia suspendida, y de elementos patógenos. Los humedales son desarrollados con plantas semiacuáticas provistas secuencialmente en unidades de flujo vertical (U.V.) o en unidades de flujo horizontal bajo la superficie (H.B.S.). Las unidades verticales son aeróbicas y comúnmente sirven para remover DBO (Demanda Bioquímica de Oxígeno), fósforo y óxidos de nitrógeno. Las unidades horizontales, o de tipo aeróbico, son utilizadas para limar y remover DBO (Demanda Bioquímica de Oxígeno), para desinfectar, para filtrar finamente y remover específicamente por precipitación, intercambio iónico, y/o absorción.

Los flujos que pueden ser tratados con humedales son aquellos provenientes de pequeños municipios, industrias, o rellenos sanitarios. Esta tecnología trabaja con la gravedad, sin la necesidad de algún producto químico adicional.

Los humedales pueden recibir flujos de alrededor de 750 m<sup>3</sup>/día y concentraciones máximas de DBO de 1,000 mg/L y PO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de 10 mg/L. Generalmente, las plantas son resistentes a metales pesados. Sin embargo, este sistema no se recomienda en el caso de efluentes potencialmente tóxicos para las plantas (entre otros, pH<4 o pH>10, salinidad <3,000 a 4,000 mg/L).



## Discusión

Cuando se requiere tomar la decisión de cual método es mejor para resolver un problema, generalmente se parte de analizar las ventajas y las desventajas de cada uno de estos. En el caso del tratamiento del zinc como metal pesado no está exento de esta circunstancia. Por lo cual trataremos de exponer las principales diferencias entre una y otra técnica.

Además de lo mencionado anteriormente, se debe tomar en cuenta el destino que se le quiere dar al zinc, si se desea remover para cumplir con la norma o si se desea recuperar el metal. Esta simple pregunta determina en gran medida el tipo de método a usar.

### Precipitación

De acuerdo a la bibliografía consultada la precipitación química asistida por sustancias coagulantes es ampliamente utilizada. Dentro de las ventajas que se citan son: que el equipamiento requerido no es sofisticado, los reactivos químicos utilizados son económicos y de fácil acceso, además no se requiere un operario con alto nivel de entrenamiento.<sup>16</sup> Además que, en muchos casos este tipo de proceso formaría parte de un tratamiento primario, donde al neutralizar y sedimentar el agua residual precipitan una gran cantidad de metales.

Estos tratamientos físico – químicos, de tipo exclusivamente destructivos, no siempre llegan a obtener unas aguas de suficiente calidad, al margen de que llevan consigo un gran consumo de agua, producen gran cantidad de lodos (precipitados de hidróxidos metálicos), además de la transformación y pérdida de una gran cantidad de materias primas en residuos. La presencia de organometálicos reduce la eficiencia.

Los consumos de energía por  $m^3$  de este método varían desde 2.1 kWh para 1 mg/L a 3.7 kWh para 1500 mg/L de cal utilizada.<sup>17, 18, 19</sup>

### Membranas.

La tecnología de membranas es una alternativa a los procesos convencionales de tratamiento de metales pesados. En general sus ventajas son:

- o La separación ocurre a temperatura ambiente
- o No existe cambio de fase
- o La ósmosis inversa remueve grandes cantidades de sales disueltas
- o Tienen bajos costos de operación

Los equipos con esta tecnología suelen ser caros, la principal causa de esto es que la tecnología de membranas es desarrollada por muy pocas empresas. Además, estos equipos deben siempre de ir precedidos por un pretratamiento, ya que se debe evitar que la membrana se obstruya demasiado rápido o bien sea dañada con la entrada al sistema de compuestos del agua demasiado grandes. Existen severas limitaciones cuando el agua a tratar presenta componentes orgánicos.

Los flujos a manejar van desde 1 a 10 L/h por metro cuadrado de membrana.<sup>20</sup> Se debe contar con personal capacitado. En este tipo de procesos además de haber sido necesario el pretratamiento es necesario un postratamiento, ya que los sistemas generan residuos.

Los consumos de energía por m<sup>3</sup> de este método se encuentran en el intervalo de 2.1 a 2.6 kWh.<sup>17, 18,19</sup>

### **Biológicos**

Debido a la intensa investigación de los tratamientos secundarios de aguas residuales se ha avanzado mucho en el tratamiento de metales por métodos biológicos, las grandes ventajas de este tratamiento es que pueden trabajar a concentraciones muy diluidas, reduciendo significativamente los costos por operación en el tratamiento de los metales.

Esta técnica es eficiente para desnitrificar y nitrificar efluentes, así como método pulidor de otros métodos (pretratamiento).

Como ya se mencionó el zinc es un metal esencial para la biota, por lo que su eliminación puede realizarse fácilmente en un sistema de tratamiento biológico. Los sistemas de humedales muestran una clara evidencia de los resultados obtenidos sobre todo en la industria minera. Por ejemplo, el sistema utilizado en la mina "Homestake" (MO, USA),

hace pasar sus efluentes con zinc a través de canales que contienen algas, cianobacterias y plantas superiores obteniendo 99% de remoción.<sup>21</sup>

Por mencionar algo de los avances se sabe que la captación de zinc por estos procesos es 4 veces superior a lo logrado a través de una resina de intercambio iónico. La biosorción puede realizarse con biomasa (viva o muerta), lo que hace factible el utilizar este método para metales realmente tóxicos (Pb, Cd, Hg) para la biota viva. Los mejores resultados se alcanzan cuando se utilizan plantas superiores mezclados con microorganismos.

Como todos los tratamientos del tipo biológico son muchos los parámetros que deben cuidarse para evitar, que cambios como el pH y temperatura, así como contaminantes oxidantes destruyan el equilibrio biológico del sistema, también se debe cuidar la constante adición de nutrientes que no resultan baratos.

De los problemas relacionados con estas técnicas sobre todo cuando se trabaja con biomasa microbiana en suspensión, esta la producción de lodos que después deben ser tratados. La estimación del consumo de energía por metro cuadrado es de aproximadamente 0.3 kWh.<sup>17, 18,19</sup>

## **Electroquímicos**

### **Electrodialisis y Electrodeposición**

Estos sistemas son muy eficientes para efluentes con grandes contenidos de iones metálicos, también presentan bajos costos de operación. La recuperación del metal será mucho mayor y de excelente calidad si el sistema es correctamente operado. Con esto el costo de inversión sería fácilmente recuperable.

Estos procesos al igual que los de membrana pueden funcionar perfectamente a temperatura y presión ambiental, y no existe cambio de fase.

Dentro de sus desventajas se mencionan el alto costo de inversión inicial, poca eficiencia de corriente en soluciones diluidas ( $\approx 40\%$  para efluentes que contengan 150 a 1500 ppm) y limitado el caudal a  $0.2 \text{ m}^3/\text{h}$  cuando se utilizan electrodos de placas.<sup>20</sup>

Además no debe haber impurezas más "nobles", esto es, que existan otros metales menos electronegativos que el zinc, ya que estos metales se depositarían primero. Si se trata de recuperar al metal por esta vía solo los iones migraran y se depositaran, mientras que los demás componentes permanecerán en el solvente que generalmente es agua. Esto quiere decir que esta técnica a diferencia de las demás removerá menor cantidad de los sólidos disueltos.

Por esta razón también se hace necesario el pretratamiento que elimine todo material no necesario en el agua residual, además que se requiere personal muy capacitado y se pueden depositar productos indeseables. Los consumos de energía por  $\text{m}^3$  en este método están en el intervalo de 2 a 10 kWh.<sup>17, 18,19</sup>

### **Intercambio Iónico**

Los procesos de intercambio iónico pueden presentar ciertas ventajas tales como:

- Son más selectivos preferentemente eliminan iones no deseados,
- Los efectos de la temperatura se consideran despreciables,
- Las unidades se trabajan en forma manual o automatizada.

Este proceso ha sido utilizado y probado durante muchos años, haciendo que los diseños sean muy fuertes y confiables.

Existen muchas empresas dedicadas a la manufactura de estos equipos por lo que los costos en comparación con los procesos de membranas son bajos. Los procesos son muy eficientes tanto en pequeñas como en grandes empresas.

La desventaja de este sistema es que los químicos que se utilizan en la regeneración son caros, corrosivos y en ocasiones peligrosos (aunque el proceso de regeneración es fácil). Además, el residuo debe ser tratado después de regenerar.

Muchos intercambiadores son un problema una vez que termina su ciclo de vida. Las plantas con sistema automatizado requieren de mantenimiento por gente especializada mientras que las plantas con sistema no automatizado se necesita que el personal dé mantenimiento continuo además de conocer perfectamente de la operación, para evitar que las resinas se arruinen por mala operación. La estimación de consumo de energía por metro cuadrado es de 0.3 kWh.<sup>17, 18, 19</sup>

### Conclusiones

A partir de la información y análisis realizado en este trabajo, podemos llegar a las siguientes conclusiones:

- El método más utilizado en la industria es el de precipitación química debido al bajo costo de material.
- Las técnicas de membrana, son mejores para descontaminar iones del agua, más que para recuperar metales. Son excelentes para potabilizar el agua.
- Las técnicas de membrana implican un gran costo de inversión.
- Por ser un metal esencial para la vida como ya lo hemos mencionado, las técnicas para su recuperación o eliminación de tipo biológicos presentan una alternativa digna de ser considerada.
- Los tratamientos biológicos son de difícil control, por que son sensibles a los cambios.
- El intercambio iónico junto con las demás técnicas anteriores presentan la problemática de, que para recuperar el metal se tiene que implementar un método más para extraerlo del residuo (concentrado) que generan.
- Por tratarse de un metal los procesos electroquímicos son una excelente opción, sobre todo cuando la intención del tratamiento se basa más en la recuperación del metal.
- Cuando el zinc se presenta en forma muy diluida las técnicas electroquímicas empiezan a ser poco rentables.
- La solución factible al problema de la dilución es el uso de electrodos de volumen ya que se aumenta tanto la superficie de reacción por unidad de volumen, como el coeficiente de transferencia de masa.
- En los métodos electroquímicos el costo de operación es menor por trabajar a presión y temperatura constante.

## Bibliografía

### Artículos Revisados

1. Liu, S. y J. M. Suflita. Ecology and evolution of microbial populations for bioremediation. *Trends biotechnol*, **1993**; 11:344-352.
2. Bedell, G. W. y D. W. Darnall. Immobilization of Non-viable biosorbent, alga biomass for the recovery of metal ions. CRC Press. Boca Ratón, Fl. **1990**; pp 313-326.
3. Alloway, B. Heavy Metals in Soils. John Wiley & Sons, Inc. **1990**; pp. 177-196.
4. Lester, J. Heavy Metals in Wastewater and Sludge Treatment Processes. Vols. I y II. CRC Press, Inc. Boca Ratón, Florida, U.S.A. **1987**.
5. Ochiai, E. I. General Principles of Biochemistry of Elements. Plenum Press, New York, **1987**; 648 p.
6. Williams RJP. An introduction to the biochemistry of zinc. En: Mills DF, ed. Zinc in human biology. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, **1989**; pp 15-31.
7. Cunningham BC, Bass S, Fuh G, Wells JA. Zinc medication of the binding of human growth hormone to the human prolactin receptor. *Science* **1990**; 250:1709-1712.
8. Bettger WJ, O'Dell BL. A critical physiological role of zinc in the structure and function of biomembranes. *Life Sci* **1981**; 28:1425-1438.
9. Hambidge KM, Casey CE, Krebs NF. Zinc. En: Mertz W, ed. Trace elements in human and animal nutrition. 5a edición. Florida: Academic Press, **1986**; 2:1-137.
10. Klug A, Rhodes D. Zinc fingers: A novel protein motif for nucleic acid recognition. *Trends Biochem Sci* **1987**; pp 464-469.
11. ATSDR - Zinc (<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp60.html>)
12. International Zinc Association ([http://www.iza.com/zwo\\_org/zwo00-index.htm](http://www.iza.com/zwo_org/zwo00-index.htm))
13. Benefield, d. Juddkins, J Jr y Weand, B. Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment, Cap 10 y 14, **1982**; pp. 307- 365 y 457 478.
14. Helfferich, F. Ion Exchange. McGraw Hill, London, 1° Ed. **1962**; pp. 1-624.
15. Cañizares-Villanueva, R. Biosorción de Metales Pesados Mediante el Uso de Masa Microbiana. *Revista Latinoamericana de Microbiología* (**2000**) 42:131-143.
16. EPA, United States Environmental Protection Agency. Wastewater Technology Fact Sheet Chemical Precipitation, EPA 832-F-00-018, **2000**

17. Corbitt, R.A., *Standard Handbook of Environmental Engineering*. McGraw-Hill, New York. **1990**.
18. Henze, M., Harremoës, P., Jansen, J. le Cour, Arvin, E., *Waste Water Treatment*. Springer-Verlag, Berlin. **1995**.
19. Wilmoth, R.C., Hubbard, S.J., Burckle, J.O., Martin, J.F., Production and processing of metals: their disposal and future risks. In: Merian, E. Ed. *Metals and Their Compounds in the Environment. Occurrence, Analysis and Biological Relevance*. VCH, Weinheim, Germany, **1991**; pp. 19–65.
20. I. Gaballah, G. Kilbertus Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. *Journal of Geochemical Exploration*, **1998** pp 241–286.
21. Gale, N. L. y B. G. Wixson. **1979**, Removal of heavy metals from industrial effluents by algae. *Dev. Ind. Microbiol.* 20:352-359.

### **Bibliografía consultada**

- Rasenquist, T. *Fundamentos de Metalurgia Extractiva*. Ed. Limusa. **1987**, pp. 464-465, 498-499.
- Robert A. Corbitt. *Standard Handbook of Environmental Engineering*. Mc Graw Hill Handbooks. **1990**, pp. 5.132- 5.142.
- *Water Treatment Handbook*, 1991. Vol. 1, Six Edition, Edit. Degrement.
- Barbara Elvers, *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **1996** Weinheim, Editorial UCH. pp 509-549.
- Mary, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Four Edition, **1992**, New York, Editorial John Wiley and Sons. pp 789-852.

### **Páginas de Internet Consultadas**

- International Zinc Association ([http://www.iza.com/zwo\\_org/zwo00-index.htm](http://www.iza.com/zwo_org/zwo00-index.htm))
- ATSDR - Zinc (<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp60.html>)
- NASA Goddard Space Flight Center - Zinc Whiskers ([http://nepp.nasa.gov/whisker/other\\_whisker/index.htm](http://nepp.nasa.gov/whisker/other_whisker/index.htm))
- [www.medigraphic.com/pdfs/lamicro/mi-2000/mi003f.pdf](http://www.medigraphic.com/pdfs/lamicro/mi-2000/mi003f.pdf)