

# INFORME FINAL DEL PROYECTO

## APLICACIÓN DE LA TECNOLOGIA DE MEMBRANAS EN EL TRATAMIENTO DE ALGUNOS RESIDUOS LIQUIDOS ALTAMENTE PELIGROSOS

### Investigadores:

Lic. Guillermo Calvo Brenes, MBA

Lic. Jesús Mora Molina, PhD

Lic. Jaime Quesada Kimzey, PhD

Lic. Hilda Quesada Carvajal, MBA

Abril 16, 2009



# APLICACIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS EN EL TRATAMIENTO DE ALGUNOS RESIDUOS LÍQUIDOS ALTAMENTE PELIGROSOS

## INVESTIGADORES:

CALVO GUILLERMO; MORA JESÚS, QUESADA JAIME, QUESADA HILDA

Instituto Tecnológico de Costa Rica

Escuela de Química- CIPA<sup>1</sup>

Emails: gcalvo@itcr.ac.cr; jmora@itcr.ac.cr,

jaime.itcr@gmail.com, hquesada@itcr.ac.cr

## RESUMEN

El ITCR, como parte de sus actividades académicas, opera laboratorios químicos, metalúrgicos, biológicos y microbiológicos, los cuales generan algunos desechos peligrosos por ser corrosivos, reactivos, explosivos, tóxicos, radiactivos, inflamables y/o infecciosos. La descarga de desechos peligrosos puede contaminar el agua, el suelo y el aire. Uno de los métodos de tratamiento que adquiere cada vez mayor relevancia es la tecnología de membranas. El propósito de este proyecto fue aplicar la tecnología de membranas al tratamiento de desechos líquidos peligrosos de nuestra institución. Se probó una membrana de ósmosis inversa y un tratamiento convencional de desechos líquidos peligrosos. Para probar el método, se escogieron dos desechos líquidos peligrosos que se generan en el CEQIATEC regularmente en cantidades significativas

En un análisis global, se vio que la tecnología de membranas ofrece una acción complementaria a las técnicas convencionales de tratamiento de desechos líquidos, al reducir el volumen en que se hallan los contaminantes que se pretende eliminar, y con ello facilitar su eliminación mediante técnicas convencionales de precipitación y solidificación. Por lo tanto, con el aporte de la tecnología de membranas se puede lograr una reducción real de las cantidades absolutas de contaminantes que se descargan a nuestros cuerpos de agua, y se reduce el atractivo de la dilución del desecho tratado para cumplir normas.

## PALABRAS CLAVES

Desechos líquidos peligrosos, tecnología de membranas, Osmosis Inversa, metales pesados, tratamiento convencional.

## ABSTRACT

As a consequence of its academic activities, the ITCR operates chemical, metallurgic, biological and microbiological laboratories. Some of the waste from these laboratories is hazardous, due to its being reactive, explosive, toxic, radioactive, flammable, corrosive or infectious. Waste discharges can pollute soil, water and air. One technology gaining relevance in actuality for certain aspects of waste treatment is membrane technology. The purpose of this project was to apply membrane technology to the treatment of hazardous wastewaters from our institution. We tested a reverse osmosis membrane along with a

---

<sup>1</sup> Centro de Investigación en Protección Ambiental

conventional treatment scheme. Two hazardous wastes generated in significant amounts in the CEQIATEC laboratory were chosen for the tests.

From a global viewpoint, we have concluded that the action of membrane technology is complementary to conventional techniques of wastewater treatment, by reducing the volume in which the pollutants are present and thereby facilitating their elimination by usual methods as precipitation and solidification. Membrane technology therefore permits a real reduction of the absolute amounts of contaminants being discharged to our water bodies, and makes dilution for compliance with allowed limits less attractive.

## **KEY WORDS**

Toxic liquid wastes, membrane technology, reverse osmosis, heavy metals, conventional treatment.

## **INTRODUCCIÓN**

El ITCR, como parte de sus actividades académicas, posee laboratorios químicos, metalúrgicos, biológicos y microbiológicos, los cuales generan desechos clasificados como peligrosos por ser corrosivos, reactivos, explosivos, tóxicos, radiactivos, inflamables y/o infecciosos. La exposición a estas sustancias peligrosas ha sido asociada con un aumento del riesgo de contraer enfermedades y efectos nocivos a la salud de la población tales como muerte prematura, hiperactividad en los niños, varios tipos de cáncer, anemias, disminución de la fertilidad, enfermedades de la piel, así como daños al riñón, el hígado y al sistema nervioso (Lunn G, 1994).

La descarga de desechos peligrosos puede contaminar agua, suelo y aire. Esta contaminación puede extenderse hasta cientos de kilómetros del lugar donde fueron inicialmente descargadas. La presencia en el ambiente de algunas de estas sustancias ha sido relacionada con el efecto invernadero, las lluvias ácidas, la disminución de la capa de ozono, la contaminación de los mantos acuíferos y/o del suelo y la pérdida de biodiversidad.

Un estudio reciente llevado a cabo en la sede Central del ITCR (Quesada y Salas, 2006) revela que hay aproximadamente 20 fuentes de desechos peligrosos, muchos de los cuales no reciben tratamiento adecuado, no tienen condiciones apropiadas de almacenamiento, son desechados por el drenaje de la pila hacia la planta de tratamiento del ITCR o no se cuantifican, por carecer de un sistema de control de inventarios adecuado.

Los desechos peligrosos pueden ser tratados por medio de diversos tipos de tratamientos tales como físicos, químicos, biológicos o por incineración. Uno de los métodos de tratamiento que va tomando cada vez mayor relevancia es la tecnología de membranas (Lunn G, 1994). Desde el desarrollo de las membranas sintéticas asimétricas en 1960, el interés en los procesos de membrana para el tratamiento de residuos líquidos, del agua de consumo humano y de las aguas residuales ha crecido rápidamente. Estas tecnologías son ahora objeto de importantes investigaciones y desarrollos a nivel internacional, así como de gran actividad comercial y aplicaciones a gran escala. Este crecimiento global del uso de las membranas en aplicaciones de ingeniería

medioambiental puede ser atribuido al menos a tres factores: a) incremento de la presión jurídica que regula el tratamiento tanto para aguas potables como para residuales; b) incremento de la demanda de agua, lo que lleva a hacer un uso racional del mismo y c) mayor desarrollo y comercialización de las tecnologías de membrana, así como de las industrias de aguas residuales (Mallevalle, 1998).

La tecnología de membranas permite separar especies contaminantes en los ámbitos de tamaño molecular e iónico. Debido a la versatilidad que ha demostrado su uso, esta metodología está adquiriendo rápidamente aceptación global, por ser un paso de fabricación importante para muchas industrias en el mundo. La capacidad para producir separaciones/purificaciones muy específicas a temperaturas bajas o ambientales con frecuencia hace que la filtración por membranas sea una tecnología más rentable que los métodos más convencionales como los filtros rotatorios al vacío o los filtros prensa. La filtración por membranas es una tecnología basada en la presión, en donde el tamaño de los poros varía de un peso molecular de 100 hasta 5 micras. Las tecnologías que se incluyen son: ósmosis inversa (OI), nanofiltración (NF), ultrafiltración (UF) y microfiltración (MF) (Koros, 2002).

Por las ventajas que presenta y su versatilidad, esta metodología viene siendo utilizada ampliamente en distintos sectores industriales tales como el azucarero, el lácteo, el textil, el farmacéutico, así como en varias aplicaciones ambientales. El dinámico crecimiento de las aplicaciones de la tecnología de membrana ha sido dirigido por fuerzas comerciales y ambientales. Los procesos de membrana tienen la ventaja que no requieren generalmente la adición de productos químicos agresivos, pueden ser llevados a cabo a temperatura ambiente, forman una barrera absoluta al flujo de contaminantes y son especialmente eficientes, características que los convierten en económicos y ambientalmente atractivos.

La forma óptima de tratamiento de una especie química contaminante es su destrucción por reacciones químicas que la conviertan en otras sustancias que sean inocuas, como es el caso del cianuro, que se convierte en  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$  por diversos métodos oxidativos.

Sin embargo, para muchas especies químicas contaminantes, quizá la mayoría, no existe una opción de destrucción como esta. Así ocurre con los elementos tóxicos, y es necesario convertir las especies tóxicas presentes en el desecho, en otras especies menos peligrosas del mismo elemento tóxico. En estos casos, la única opción es la fijación en el estado sólido, sea por precipitación o por adsorción. Al sólido resultante que contiene el elemento contaminante se le da el manejo del caso, con el fin de reducir al mínimo su movilidad, proceso que se denomina solidificación. Existen diversas opciones de solidificación que se pueden consultar en la literatura (Watson y Hornburg, 1989).

La tecnología de membranas permite reducir el volumen en que se halla disuelta o suspendida una especie contaminante, con lo cual facilita el proceso a aplicar para su solidificación, a la vez que aumenta la eficiencia del proceso. Las membranas, sin embargo, pueden ser dañadas por sustancias fuertemente oxidantes, por ácidos y por bases fuertes, y por procesos de solidificación irreversibles de solutos que ocurran en ellas. Para evitar dañar la membrana y resguardar su buen funcionamiento, es necesario eliminar oxidantes fuertes de la solución a tratar y neutralizarla. Resulta, por lo tanto,

evidente que la tecnología de membranas tiene particular interés para aquellas aguas residuales altamente diluidas que contengan contaminantes altamente tóxicos.

En el ITCR existen aguas residuales con contaminantes peligrosos provenientes de los laboratorios, y algunas de ellas han sido identificadas y caracterizadas con el objeto de tratarlas (Quesada y Salas, 2006). Quesada y Salas (2006) comprobaron que los desechos peligrosos provenientes de diferentes laboratorios del ITCR son similares entre sí, por lo que se pueden tratar en conjunto y de forma centralizada con el mismo método fisicoquímico. El cuadro 1 muestra información suministrada por los investigadores Quesada y Salas (comunicación personal) sobre la composición de varios desechos peligrosos generados en el ITCR. Nuestra investigación demostró que en el tratamiento centralizado de estos desechos peligrosos puede emplearse la tecnología de membranas.

**CUADRO 1.** Desechos peligrosos en los laboratorios del ITCR prioritarios para ser tratados.

Lugar	Cantidad (L) (g)	Composición	Concentración
Docencia Química	1,0	Hg <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Sn <sup>2+</sup>	variable
Docencia Química	1,5	Cr <sup>6+</sup>	variable
Docencia Química	1,0	Ba <sup>2+</sup> , Cr <sup>6+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	variable
CEQIATEC /ABS	2,5	Fe <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Cr <sup>6+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	variable
CEQIATEC/DQO	12	Cr <sup>6+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Ag <sup>1+</sup>	9,51 g/1000 ml de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc. De K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 0,5% m/m de AgSO <sub>4</sub> y 0,2g/100ml de HgSO <sub>4</sub> (OJO las concentraciones anteriores son iniciales)
Forestal/Maderas	9	CuSO <sub>4</sub>	10%
Forestal/Maderas	7,5	CCA(cobre ,cromo y arsénico)	1,8%
Forestal/Maderas	2,5	Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , As <sup>2+</sup>	0,7%
Forestal/Maderas	10	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7(ac)</sub>	5%
Biotecnología/CIB		Bromuro de Etidio	
Ingeniería de los Materiales	50	Escorias o barros conteniendo cianuro, cianatos y residuos de metales ferrosos	Inicialmente el baño contiene entre 50-60% de NaCN, 32-38% de CNO <sup>1-</sup> , 10-30% de K <sup>1+</sup> y el resto es Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Ingeniería Agrícola	0,5	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7(ac)</sub>	variable
Ingeniería Agrícola	0,3	Suelo + K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7(ac)</sub> + ácido sulfúrico	variable

Por su parte, Chaves y colaboradores (2006) demostraron que la tecnología de membranas es aplicable en el tratamiento de aguas de consumo humano y residual del Instituto Tecnológico de Costa Rica (sede San Carlos), que contenían especies químicas indeseables tales como nitratos y fosfatos, y además microbiológicas como coliformes fecales.

Nuestro proyecto se llevó a cabo en varias etapas: compra del equipo para el tratamiento de líquidos peligrosos por medio de membranas, adaptación del mismo para que funcione a nivel de planta piloto, establecimiento de una metodología para el

tratamiento de desechos conteniendo sales de metales pesados, cuantificación de los resultados obtenidos y por último, análisis del costo-beneficio en comparación con el tratamiento desarrollado por Quesada y Salas.

## **OBJETIVO GENERAL**

Evaluar la tecnología de membranas en el tratamiento de residuos líquidos peligrosos generados por laboratorios químicos de la Institución.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Adquisición de un equipo de membrana para el tratamiento de residuos líquidos peligrosos.
2. Adaptación del equipo para efectuar investigaciones a nivel de planta piloto.
3. Selección del desecho líquido peligroso proveniente del ITCR.
4. Caracterización físico-química del residuo líquido por investigar.
5. Definición de la metodología de tratamiento para el desecho seleccionado.
6. Medición de la efectividad del tratamiento seleccionado.
7. Análisis comparativo de costos entre el método investigado y un método de tratamiento alterno ya existente.

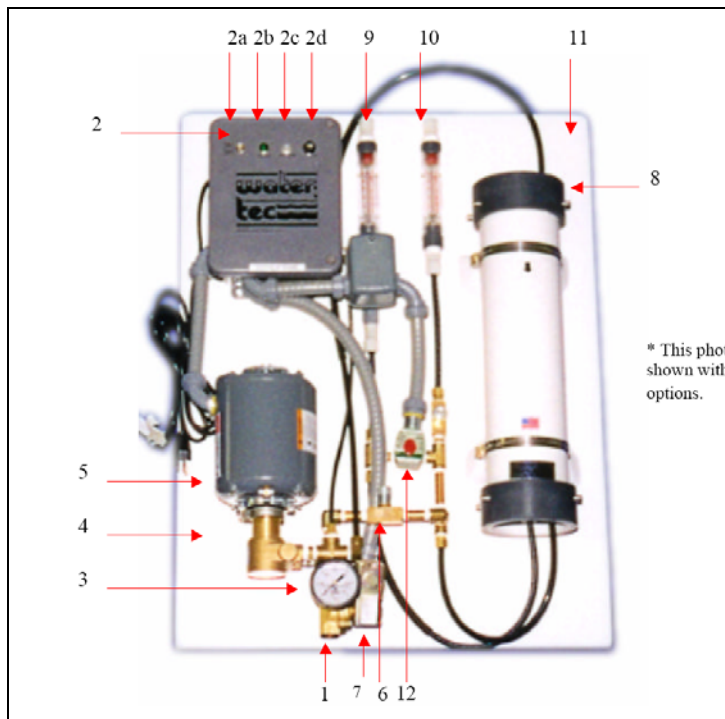
## **MATERIALES Y MÉTODOS**

### **Metodología:**

Para cumplir con los objetivos del proyecto se adquirió un equipo básico para el tratamiento de desechos líquidos peligrosos a través de la tecnología de membranas. La selección de dicho equipo se hizo de tal manera que permitiera adaptarlo para poder trabajar con volúmenes a nivel de planta piloto. Este tipo de diseño permitió simular el proceso en el laboratorio cuyo resultado sea extrapolable a condiciones de operación mayores, tales como en instituciones o el sector industrial.

En la figura 1 se muestra el equipo de OI que se utilizó en esta investigación, cuya parte central lo fue una membrana espiral puesta en un formato de cartucho cilíndrico. La figura 2 muestra la membrana tipo espiral que fue utilizada. Las membranas de este tipo deben tener una entrada y dos salidas, una para el permeado y una para el concentrado.

Dado que se buscaba dar solución a problemas particulares de nuestra institución en el manejo de sus desechos, se seleccionaron desechos líquidos provenientes de un laboratorio, cuyo volumen y composición representan un riesgo sanitario y ambiental significativo. Se seleccionaron los desechos provenientes de los análisis de demanda química de oxígeno (DQO) y los provenientes de los análisis de metales por absorción atómica (AA) del laboratorio CEQIATEC.



**Figura 1.** Diagrama general del sistema de ósmosis inversa: (1) Entrada del agua de alimentación, (2) caja de control eléctrico, (2.a.) interruptor encendido/apagado, (2.b.) indicador de encendido, (2.c.) indicador de presión baja (2.d.) fusible, (3) indicador de presión, (4) motor, (5) bomba, (6) válvula de reciclado, (7) válvula de solenoide, (8) carcasa de la membrana, (9) rotámetro del permeado, (10) rotámetro del concentrado, (11) panel de soporte, (12) salida al tanque de presión.

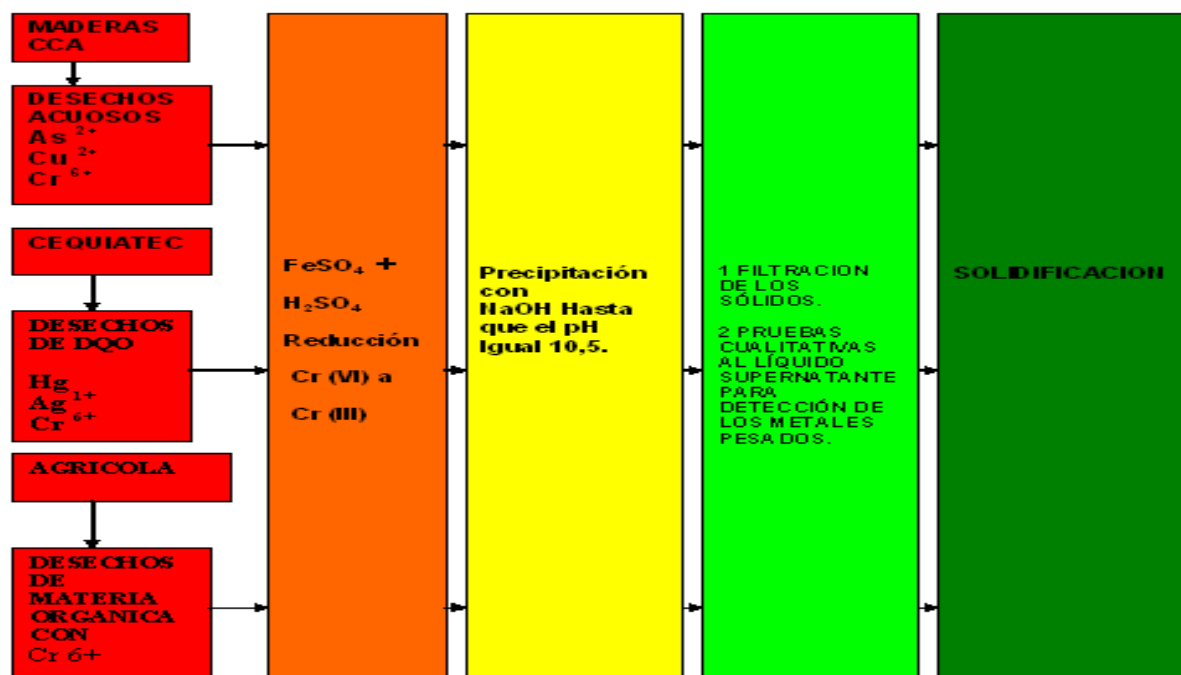


**Figura 2.** Membrana espiral (ROC-MEM-2514-HP-FS) de 2.5" x 14", 180GPD, 200PSI y de alto rechazo.



## Tratamiento Convencional

El siguiente diagrama muestra la metodología desarrollada por Quesada y Salas a partir de su investigación, metodología que en adelante se denomina CONVENCIONAL.



**Figura 3.** Esquema del proceso convencional de tratamiento fisicoquímico de mezclas acuosas de metales pesados.

Los desechos líquidos seleccionados (de DQO y AA) fueron tratados según este esquema, con el propósito de tener un resultado de referencia para comparar. A continuación se dan algunos detalles de este tratamiento de referencia. Para mayores detalles se refiere al lector al apéndice.

**CUADRO 2.** Detalle del tratamiento convencional (Quesada y Salas, 2006), para tratar 300 L de desecho.

ACCIÓN		PROPÓSITO
1	Ajustar el pH por encima de 10,0 con NaOH al 25 %	Oxidación de materia orgánica y cianuros en concentración por debajo de 200 ppm.
2	Añadir disolución de hipoclorito de sodio [NaClO] al 13 % en una relación de (5Cl <sub>2</sub> /2CN= 6,83gramos/1gramos ) o hasta que [ORP] > 400mV	
3	Agitar con aire durante 30 minutos manteniendo el pH por encima de 10,0 y el ORP> 400 mV	
4	Ajustar el pH a 2,8 con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 10 % con agitación	Reducción
5	Añadir disolución de sulfato ferroso, no menos de 880 gramos y bisulfito de sodio, no menos de 62 gramos o manteniendo el ORP = +500 mV	
6	Mantener el pH = 2,8 por 20 minutos	
7	Ajustar el pH a 5,1 con NaOH al 25 %	Procedimiento para tratar mercurio en bajas concentraciones y sustancias orgánicas
8	Añadir entre 2,5 y 5 kg de carbón activado	
9	Mantener el pH = 5,1 por 30 minutos con agitación	
10	Ajustar el pH entre 7,5 - 8,0 con NaOH al 25 % y mantenerlo durante 20 minutos.	Eliminación de fluoruro, ácido fósfórico, y arsénico
11	Ajustar el pH a 10,8 con NaOH al 25 % y agitar con aireación durante 30 minutos	Eliminación de amonio
12	Añadir disolución al 40 % de cloruro de hierro (III) ( FeCl <sub>3</sub> ) y mantener el pH>10	Floculante
13	Ajustar el pH a 10,8 (NaOH)	Eliminación de metales pesados.
14	Agitar con aire y mantener el pH = 10, 8 por 30 minutos	
15	Ajustar el pH a 8,0 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	
16	Añadir un coagulante polimérico (no aniónico)	
17	Filtrar	
18	Ajustar el pH a 7,0 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	

### Tratamiento con Tecnología de Membranas

Antes de poner el desecho en contacto con la membrana, era necesario un tratamiento preliminar que eliminara oxidantes fuertes, valores extremos de pH y especies que pudieran precipitar en el seno de la membrana, bloqueándola. A este tratamiento preliminar se le denomina en adelante PRETRATAMIENTO, y tiene el propósito de evitar daños a la membrana de OI. En el cuadro 3 se detalla este pretratamiento. Para mayores detalles se refiere al lector al apéndice. Nótese la simplicidad comparativa del método desarrollado en esta investigación.

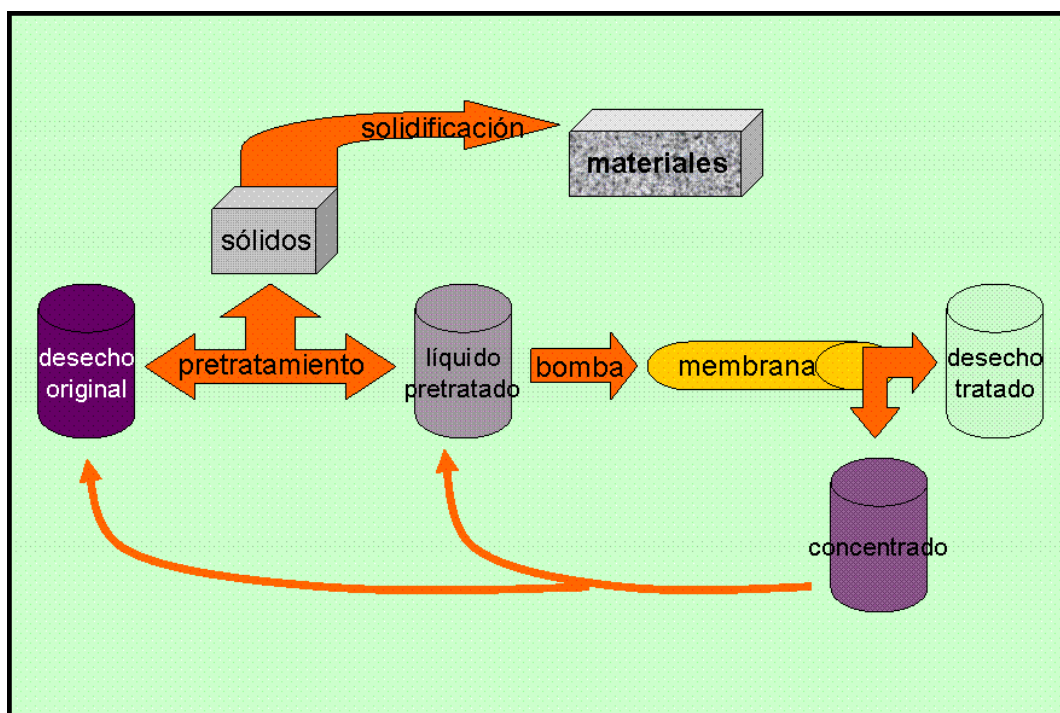
**CUADRO 3.** Detalle del pretratamiento de los desechos líquidos peligrosos desarrollado en este proyecto.

ACCIÓN		PROPÓSITO
1	Agregar 2 g de lana de hierro por cada litro de disolución; 24 horas de reacción.	Eliminación de oxidantes fuertes
2	Basificar con NaOH al 100% m/V hasta pH ≤ 9.	Precipitación de hidróxidos, óxidos y sulfuros insolubles.
3	Agregar Na <sub>2</sub> S acuoso saturado, con mezclado intenso por unos minutos; 24 horas de reacción.	
4	Ajustar el pH a 11. Sedimentación por 24 horas.	
5	Filtrar el líquido decantado a través de un filtro grueso de hilo de tela deshilachada (mecha).	Separación del líquido a tratar con membrana.
6	Reservar los sólidos para su tratamiento por solidificación.	

Los sólidos resultantes se separaron y el líquido remanente pasó a la segunda fase de tratamiento, que consistió en la filtración mediante OI. El sólido resultante se debe solidificar (tratamiento de solidificación) para estabilizar cualquier sustancia tóxica que se encuentre presente. De la filtración se obtuvo un concentrado y un permeado; el concentrado era la fracción líquida en que quedan los solutos disueltos, mientras que el permeado era la fracción líquida en que la concentración de solutos era mucho menor, y que debía de poder ser desechada sin tratamiento adicional. El concentrado debe mezclarse con residuos nuevos y ser reincorporado al proceso de pretratamiento. Así, el desecho líquido tratado es el permeado.

Es importante indicar que la solución pretratada del residuo de DQO fue sometida a enfriamiento a -2° C y decantación, para poder separar la mayor parte del sulfato de sodio que contenía. Con ello se hizo posible tratar la solución remanente con la membrana. Esto se explica en mayor detalle en el apéndice.

Otro detalle que es necesario resaltar con respecto al método aquí desarrollado es que tiene dos puntos de retroalimentación que son determinantes para su efectividad, pero también para su funcionamiento. El primero de ellos se ubica en el tratamiento con la membrana, donde el concentrado resultante de dicho tratamiento, se retroalimenta hacia la solución sin tratar en forma continua, hasta que la eficiencia del proceso es demasiado baja, es decir, hasta que la razón de flujos de permeado/concentrado es de 1% o menos, dependiendo de los contaminantes que se traten en cada caso. El segundo punto de retroalimentación del método se halla en la incorporación del concentrado final al proceso de pretratamiento, con lo cual el método inherentemente produce a partir del desecho original un agua purificada como desecho líquido. El esquema de la figura 4 ilustra el método con sus puntos de retroalimentación.



**Figura 4.** Esquema del tratamiento desarrollado en esta investigación.

### **Evaluación de la Efectividad de los Tratamientos**

Se evaluó la efectividad de las dos modalidades de tratamiento midiendo concentraciones iniciales y finales de la mayoría de los contaminantes presentes en las muestras. En el caso de los desechos de DQO, se midieron las concentraciones de mercurio (Hg), plata (Ag) y cromo (Cr). En el caso de los desechos de AA, se evaluaron contenidos de cromo (Cr), plomo (Pb), níquel (Ni), cadmio (Cd) y cobre (Cu). Se utilizaron métodos analíticos recomendados en la vigésima edición de “Standard Methods for the Examination of Waters and Wastewaters”. Además se evaluaron el pH y la densidad.

### **RESULTADOS**

Los contenidos de contaminantes en las muestras sin tratar y en las tratadas se sintetizan en el cuadro 3. Se incluyen resultados de los dos procesos: el proceso convencional y el proceso con membranas. En los casos en que se indica que el resultado es menor al valor indicado en dicha celda, ese valor corresponde al límite de detección en la metodología empleada.

**Cuadro 3.** Caracterización de muestras tratadas y sin tratar, ambos métodos.

ESPECIES MEDIDAS	CONTENIDOS INICIALES	TRATAMIENTO CON MEMBRANA		TRATAMIENTO CONVENCIONAL	NORMA
		M. pretratada	M. tratada	M. tratada	
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
<b>DQO</b>					
Hg	4400	135	0,03	0,01	0,01
Ag	2516	<0,5	<0,5	<0,5	1
Cr	1041	0,2	<0,25	<0,03	1,5
pH	0,32	12,73	11,47	12,26	6-9
Densidad	1,173	1,1203	--	1,14	--
<b>AA</b>					
Cr	0,33	0,04	<0,04	<0,04	1,5
Pb	0,5	<0,5	<0,2	<0,14	0,5
Ni	1,46	1,57	<0,2	<0,2	1
Cd	1,85	<0,02	<0,03	<0,03	0,1
Cu	<LD	<0,015	<0,2	<0,05	0,5
pH	0,56	12,16	8,84	8,65	6-9
Densidad	1,006	--	1,1427	1,0201	--

Nota: M corresponde a "muestra".

Para efectos de cumplir con la norma, ambos métodos dieron resultados similares y por cierto positivos. En todos los casos, excepto los del Ni y el Hg, el pretratamiento redujo sus concentraciones por debajo de la norma. En el caso del Hg, no se cumplió la norma tampoco mediante el tratamiento con la membrana. En ese caso, el pretratamiento redujo en un factor de 33 el contenido original (de 440 000 a 13 500 veces la norma), mientras que la membrana redujo el contenido por un factor de 4500 a 3 veces la norma, para dar un factor global de reducción cercano a 150 000. Más adelante se discute cómo perfeccionar fácilmente este resultado.

Las densidades, por su parte, muestran variaciones un tanto insólitas. Sin embargo, al ser irrelevantes para efectos de evaluar la efectividad del tratamiento, no se considerarán más en este documento.

La figura 3 es ilustrativa del efecto que se consigue mediante el tratamiento con membrana. Un efecto similar se consigue por el método convencional.



**Figura 3.** Muestras de residuo líquido de DQO sin tratar (izquierda) y tratado con el método de membranas (derecha).

El cuadro 4 muestra las presiones y flujos que se lograron en el tratamiento con la membrana. Resulta evidente la presión mucho mayor aplicada en el tratamiento del residuo de la DQO. Asimismo es evidente que la proporción del flujo de permeado fue mucho menor. Con ello queda claro que la eficiencia del tratamiento con membrana fue mucho mayor para el residuo de AA.

**Cuadro 4.** Presiones aplicadas y razones de flujos obtenidas en el tratamiento de los residuos pretratados, por tecnología de membranas.

	Residuo de AAS	Residuo de DQO
presión sobre membrana / bar	5	14
flujo de permeado / f. concentrado	0,3	< 0,05

### Costos Comparados

Los cuadros 5 y 6 muestran los costos asociados a cada metodología para tratar un litro de residuos líquidos de AA y DQO. No se cuantificaron las horas-persona ni la energía.

El tratamiento de los residuos de DQO por la metodología desarrollada en esta investigación resultó un 50% más barata. Además, el proceso es más simple comparado con el método convencional, lo que implica menos tiempo-persona y menores posibilidades de error en el tratamiento con membranas.

Con relación a los residuos de AA, el método convencional tiene un costo menor, aunque ambos costos son ínfimos. El tiempo-persona requerido es similar en ambos tratamientos, y el método convencional resultó ser más simple, en este caso particular.

**Cuadro 5.** Costos asociados al tratamiento de 1 litro de residuos líquidos de DQO.

Reactivos importantes	Costo (\$/kg)	M. CONVENCIONAL		M. MEMBRANAS	
		Cantidad (g)	Costo (\$)	Cantidad (g)	Costo (\$)
NaOH	1,40	500	0,70	180	0,252
FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,90	2,90	0,003	---	---
Carbón activado	2,55	16	0,04	---	---
Fe	14	---	---	2	0,03
Na <sub>2</sub> S		---	---	5	
Mecha	1,00	---	---	6	0,006
		<b>TOTAL</b>	<b>0,743</b>		<b>0,288</b>

**Cuadro 6.** Costos asociados al tratamiento de 1 litro de residuos líquidos de AA.

Reactivos Importantes	Costo (\$/kg)	M. CONVENCIONAL		M. MEMBRANAS	
		Cantidad (g)	Costo (\$)	Cantidad (g)	Costo (\$)
NaOH	1,40	5	0,007	12	0,017
Fe	14	---	---	2	0,03
Na <sub>2</sub> S		---	---	5	
Mecha	1,00	---	---	2	0,002
		<b>TOTAL</b>	<b>0,007</b>		<b>0,049</b>

## **DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS**

### **Efectividad de los Tratamientos**

Es claro en el cuadro 3 que el pretratamiento aplicado para acondicionar las muestras para la membrana logró reducir las concentraciones de la mayoría de los contaminantes a niveles similares a los logrados con el método convencional. En cuanto a procedimiento, el pretratamiento es similar al tratamiento convencional, excepto que se aplica una sola vez y es mucho más sencillo. Algo que agrega a la complejidad del método convencional es que cuando fracasa alguna de las partes del tratamiento destinadas a reducir la concentración de un grupo específico de contaminantes, esa parte del tratamiento se repite hasta que se logra la reducción requerida. Este aspecto se discute más adelante, en referencia a la complementariedad de los métodos.

La excepción representada en el mercurio fácilmente se resuelve incorporando un ingrediente del método convencional, que es el carbón activado. Añadir carbón activado a la mezcla, antes de filtrarla para pasarla a la membrana, habría reducido al menos 100 veces la concentración de Hg disuelto, tal como se ha venido observando en el método convencional (Quesada y Salas, 2006), con lo cual la posterior aplicación de la membrana habría bastado para cumplir sobradamente con la norma.

En cuanto al pH, que sobrepasa la norma en varios casos de muestras tratadas, debe quedar claro que ajustarlo al valor permitido no representa ningún obstáculo, por lo que el pH no resulta ser un criterio relevante para evaluar la efectividad del tratamiento.

La alta concentración de alguna sal en un desecho evidentemente compromete la efectividad y la eficiencia de su tratamiento con membranas, además de agregar un paso de precipitación de la sal al pretratamiento. En el caso del sulfato de sodio proveniente del desecho de DQO, se logró precipitar la mayor parte mediante enfriamiento, un procedimiento simple y barato. Aún así, como se muestra en el cuadro 4, la proporción de permeado fue menor a 5%, lo que implica un mayor gasto de energía y tiempo y menor eficiencia. Por lo tanto, en algunos casos con soluciones altamente concentradas podría ser preferible prescindir del tratamiento con membrana.

### **Características de los Métodos**

Si bien el pretratamiento del desecho tiene el propósito de acondicionarlo de la manera más simple posible para que no dañe la membrana, se logró con él casi lo mismo que con el método convencional completo. En el caso del desecho de DQO, el pretratamiento fue más simple que el tratamiento convencional, pero ocurrió al revés con el desecho de AA; el pretratamiento es en todo caso simple, pero en ese último caso el tratamiento convencional lo fue más.

El método desarrollado aquí y el convencional comparten la característica de que se configuran de acuerdo con los contaminantes contenidos en el desecho. Las diferencias principales del método aquí desarrollado residen en que el pretratamiento debe ser lo más simple posible, y en que hay un paso final de tratamiento con membrana.



Hay una diferencia implícita en el tratamiento con membrana que, sin embargo, vale la pena resaltar. Al ser la tecnología de membranas un medio para concentrar solutos y al generarse un concentrado que se reincorpora al pretratamiento, el líquido que se desecha finalmente tiene concentraciones de todos los solutos iónicos mucho menores que las que puede alcanzar el método convencional. Así, las cantidades absolutas de especies tóxicas a descargar a los cuerpos de agua se reducen drásticamente, en comparación con el método convencional. Otra consecuencia del tratamiento final con membrana es que la opción de diluir el líquido tratado para cumplir las normas y poder descargarlo, ya no entra en consideración, lo cual es positivo.

La dificultad de obtener un permeado a partir del desecho de DQO debido a su altísima concentración original de ácido sulfúrico nos sugiere, sin embargo, que la OI es óptima para desechos líquidos con bajas concentraciones totales, en los que haya sustancias altamente tóxicas que conviene eliminar en su totalidad.

### **Complementariedad de los Métodos**

Siendo el pretratamiento aquí desarrollado semejante al tratamiento convencional, puede plantearse la aplicación de la membrana como un paso final después de aplicar una versión simplificada del tratamiento convencional. El tratamiento con la membrana otorga una reducción de la concentración del orden de cientos o miles, con lo cual se evitan las repeticiones de partes del procedimiento que no hayan dado un resultado del todo satisfactorio.

El tratamiento por membranas puede proponerse por lo tanto como un método complementario más que sustitutivo. Las ventajas de la aplicación de la membrana en el combinado serían la simplificación del método convencional y la reducción radical de las cantidades absolutas de especies tóxicas que se descargarían a los cuerpos de agua. Adicionalmente, la tecnología de membranas puede aplicarse como un paso previo al tratamiento convencional en aquellos casos en que la concentración total de solutos sea muy baja y resulte conveniente concentrar.

### **Limitaciones**

Una de las limitaciones de la tecnología de membranas en el tratamiento de aguas residuales y desechos es que su eficiencia en la separación de especies no iónicas, sobre todo las de menor tamaño y menor polaridad, es relativamente baja. Esta limitación no se experimentó en nuestro trabajo, debido a que los desechos escogidos no contenían sustancias orgánicas. Otra de las limitaciones de la OI es que en un líquido con alta concentración de una sal, la permeación es baja y el método se torna ineficiente. Ello obliga a buscar métodos de precipitación de las sales antes de aplicar la OI, con lo cual se aumenta la complejidad del proceso.

## **CONCLUSIONES**

La tecnología de membranas demostró ser una herramienta valiosa y complementaria del tratamiento convencional de los desechos líquidos, con la cual se logran las ventajas de simplificar el tratamiento y de poder reducir radicalmente las cantidades absolutas de especies tóxicas que se deben descargar a los cuerpos de agua luego de haber tratado un desecho líquido.

Las limitantes que tiene el tratamiento con membrana son su eficiencia reducida cuando hay altas concentraciones de sales y su reducida capacidad para separar sustancias orgánicas poco polares. Estas limitaciones se deben atender mediante la aplicación de técnicas como la adición de carbón activado, o la precipitación de las sales mediante la reducción de su solubilidad.

Este proyecto, además de dar los resultados obtenidos y los conocimientos antes descritos, ha facilitado la construcción de un equipo de escala mediana para tratamiento de cantidades significativas de líquidos. Este equipo perteneciente al CIPA podrá servir para el apoyo de la docencia y la investigación, así como para el tratamiento de desechos tóxicos peligrosos en un futuro.

## **RECOMENDACIONES**

Se recomienda elaborar nuevos esquemas de tratamiento de desechos líquidos peligrosos a partir del método convencional elaborado por Quesada y Salas (2006), para obtener versiones simplificadas que incorporen la utilización de tecnología de membranas y aprovechen la complementariedad de ambas técnicas. Estos esquemas habrían de probarse en muestras reales.

Se recomienda la aplicación del equipo construido a la resolución de problemas concretos de aguas residuales provenientes de otros procesos de la institución y de procesos externos de empresas privadas.

Se recomienda también la aplicación del equipo a la resolución de otros problemas de la industria que no necesariamente incluyan el tratamiento de desechos.

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores expresan sus agradecimientos al Instituto Tecnológico de Costa Rica (**ITCR**), y en especial a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión (**VIE**) por el apoyo tanto financiero como administrativo. También agradecemos al Centro de Investigación en Protección Ambiental (**CIPA**) y al Laboratorio de Servicios Químicos y Microbiológicos (**CEQIATEC**) por su gran respaldo al proyecto.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Koros W.J. What is Membrane Science?, Journal of Membrane Science 196 147-153, 2002.
2. Lunn G, Sansone, K. "Destructions of Hazardous Chemicals in the Laboratory" Second edition. A Willey-Interscience publication. New York .1994.
3. Mallevalle J. y colaboradores. Water Treatment membrane Processes, American Water Works Association Research Foundation Publications, 1998.
4. Salas, J.C.; Quesada, H. Informe: II Fase del Proyecto Manejo de Desechos Peligrosos en los Laboratorios del ITCR. 2006.
5. Mora, J. Tratamiento de aguas residuales industriales por filtración de membranas y preevaporación. Tesis doctoral, 2003.
6. Watson y Hornburg, Low-energy Membrane Nanofiltration for Removal of Colour, Organics and Hardness from Drinking Water Supplies. Desalination, 1989.
7. Chaves, A. y colaboradores. Resumen Ejecutivo: "Implementación de la tecnología de membranas en el tratamiento de aguas de consumo humano y residual", Instituto Tecnológico de Costa Rica, 2006.

# **ANEXO 1**

**METODO CONVENCIONAL PARA EL TRATAMIENTO DE  
DESECHOS LÍQUIDOS PELIGROSOS.**

## **MÉTODO CONVENCIONAL.**

El método convencional seguido por los compañeros Juan Carlos Salas e Hilda Quesada es el siguiente:

### **1. Evaluación de la mezcla de desechos.**

- 1.1 Definir la fuente de generación del desecho y la composición química con el fin de determinar cuales se pueden tratar conjuntamente y los pasos del procedimiento a seguir en el tratamiento
- 1.2 Determinar la cantidad del desecho a tratar
- 1.3 Determinar la concentración de los contaminantes
- 1.4 Realizar un ensayo de laboratorio (beaker Tes.) con el fin de determinar la dilución y las cantidades de reactivos que se requieren en el proceso de tratamiento a nivel de planta piloto, debido a que cada mezcla presenta características diferentes, por ejemplo presencia de materia orgánica e interferencias entre los metales a la hora de analizarlos.

### **2. Procedimiento para el tratamiento en el reactor**

- 2.1 Definir la cantidad máxima de desecho a tratar según la capacidad del reactor (cantidad de desecho, cantidad de agua y cantidad de reactivos)
- 2.2 Colocar los desechos a tratar en el reactor y agregar agua hasta alcanzar la dilución correspondiente. (El volumen final son 200 litros).
- 2.3 Siga el procedimiento que se muestra en el siguiente cuadro según la composición del desecho.
- 2.4 Si los desechos no contienen sustancias orgánicas, ni cianuros no realice los pasos del 1 al 3, continúe con los pasos 4, 5 y 6.
- 2.5 Si el desecho no contiene mercurio no realizar los pasos 7, 8 y 9, continúe con el paso 10
- 2.6 Si los desechos no contienen fluoruros, ácido fosfórico y arsénico no realice el paso 10 y continúe con el paso 11 y hasta el paso 17

### **3. Evaluación efectividad del tratamiento.**

#### **3.1 Líquido supernatante.**

- 3.1.1 Se toma una muestra del líquido supernatante para analizar la concentración de los metales pesados tratado.
- 3.1.2 Si está por debajo de la Norma “de vertidos de agua” se lleva el pH entre 6 y 8.
- 3.1.3 Se dispone el líquido supernatante por el drenaje hacia la planta de tratamiento.

- 3.1.4 Si el líquido supernatante tiene concentraciones de los metales por encima de la norma se debe realizar nuevamente el tratamiento o tratar con sulfuros.

### **3.2 Lodos generados.**

- 3.2.1 Los lodos se filtran para eliminar la mayor cantidad de líquidos.
- 3.2.2 Se realiza la prueba de lixiviados (TCLP1311-EPA) a los lodos
- 3.2.3 Si los análisis dan concentraciones de los metales tratados por debajo de la norma, estos se envasan en cubetas plásticas y se envían al relleno sanitario.
- 3.2.4 Si los análisis dan concentraciones por encima de la norma se debe de estabilizar por medio de un proceso de solidificación.
- 3.2.5 Una vez solidificados debe repetirse la prueba TLCP1311-EPA con el fin de verificar que el desecho no produce lixiviados con concentraciones por encima de la norma nacional.
- 3.2.6 Los lodos estabilizados pueden ser enviados al relleno sanitario.

## **4. Filtración**

Los lodos con una humedad por encima del 60 % se pasan por un medio filtrante de arena fina y tela deshilachada

Si el lodo es muy fino se le puede incorporar un floculante para que el líquido se separe más rápido.

El proceso de filtración dura varios días

Una vez que el lodo no libera más líquido se saca del filtro

Se realiza la prueba TLCP1311-EPA

## CUADRO 1. Formación de hidróxidos insolubles (Agua de desecho: 300 Litros)

18 t h Jan. 2006 K. HARADA

1	Ajustar el pH por encima de 10,0 con NaOH al 25 %	Oxidación de materia orgánica y Cianuros en concentración por debajo de 200 ppm.
2	Añadir disolución de Hipoclorito de sodio [NaClO] al 13 % en una relación de (5Cl <sub>2</sub> /2CN= 6,83gramos/1gramos ) o hasta que [ORP] > 400mV	
3	Agite con aire durante 30 minutos manteniendo el pH por encima de 10,0 y el ORP> 400mV	
4	Ajustar el pH a 2,8 con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 10 % con agitación	Reducción
5	Añadir disolución de F e S O <sub>4</sub> : no menos de 880 gramos y bisulfito de sodio no menos de 62 gramos o manteniendo el ORP = +500 mV	
6	Mantenga el pH=2,8 por 20 minutos	
7	Ajuste el pH a 5,1 con NaOH al 25 %	Procedimiento para tratar mercurio en bajas concentraciones y sustancias orgánicas
8	Añadir entre 2,5 y 5 kilogramo de carbón activado	
9	Mantener el pH = 5,1 por 30 minutos con agitación	
10	Ajustar el pH entre 7,5-8,0 con NaOH al 25 % y mantenerlo durante 20 minutos.	Eliminación de fluoruro, ácido fósfórico, y arsénico
11	Ajustar el pH a 10,8 con NaOH al 25 % y agitar con aireación durante 30 minutos	Eliminación de amonio
12	Añadir Disolución al 40 % de Cloruro de Hierro (III) ( FeCl <sub>3</sub> ) y mantener el pH >10	Floculante
13	Ajustar el pH a 10,8 (NaOH)	Eliminación de metales pesados.
14	Agite con aire y mantenga el pH = 10, 8 por 30 minutos	
15	Ajustar el pH a 8,0 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	
16	Añadir un coagulante polimérico (no aniónico)	
17	Filtración	
18	Ajustar el pH a 7,0 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	

El procedimiento para tratar los desechos acuosos de la DQO y del análisis de AA se realizaron con base en el procedimiento anterior, ajustando el procedimiento según las características de cada desecho.

### Procedimiento seguido para el agua de desecho proveniente de la DQO.

1. Se colocó en un beaker de 5 litros, un litro de desechos de la DQO
2. Se midió el pH inicial el cual era de -0,39, y se ajustó el pH a 2,8 añadiendo 1 litro de NaOH al 50% m/V con agitación.
3. Posteriormente se agregó 2,9 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  manteniendo por 30 minutos la agitación.
4. Se ajustó el pH a 5,1 con unas gotas de NaOH al 50 % y se añadió 8,00 g de C y se agitó por 30 minutos.
5. Se tomó una muestra para realizar análisis de  $\text{Hg}^{2+}$ , el resultado de este es 0,05 como no cumplió con la norma se procedió a agregar de nuevo 8,00 g de carbón y agitar por 30 minutos más.
6. La mezcla se llevó a pH=10,8 con NaOH al 50% y se mantuvo la agitación por 30 minutos.
7. Luego se ajustó el pH a 8,0 con ácido sulfúrico y se añadió un 1ml de coagulante no iónico al 10%.
8. Se dejó en reposo durante la noche
9. Se filtró.

### Procedimiento seguido para el agua de desecho proveniente de Absorción Atómica.

1. Se colocó en un beaker de 5 litros, un litro de desechos de AA cuyo pH inicial era de 1,32 y se ajustó el pH a 2,8 añadiendo unas gotas de NaOH al 50% m/V con agitación.
2. La mezcla se llevó a pH=10,8 con 10,00 ml NaOH al 50% y se mantuvo la agitación por 30 minutos.
3. Luego se ajustó el pH a 8,0 con unas gotas de ácido sulfúrico y se añadió un 1ml de coagulante no iónico al 10%.
4. Se dejó en reposo durante la noche.
5. Se filtró.

### COSTOS DE LOS REACTIVOS.

REACTIVO	Precio (dólares/Kg)
NaOH Comercial	1,4
$\text{H}_2\text{SO}_4$ Conc.(98%)	1,09
carbón activado	2,55
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,9
Polímero no iónico.	?

El tiempo empleado por el asistente de laboratorio para hacer el tratamiento a nivel de laboratorio fue:

- Una hora y media por muestra para realizar el tratamiento



- Posteriormente se deja en reposo toda la noche para que precipite
- Se filtra al día siguiente, en ese proceso se puede llevar unas dos horas. El asistente debe estar pendiente de estar poniendo mezcla a filtrar en el embudo, pero puede estar dedicado a otra labor mientras se filtra, porque en realidad es tiempo de equipo, el tiempo del asistente es de minutos, mientras adiciona mezcla al embudo. En promedio puede ser unos quince minutos dedicado al proceso.
- Recoger el sólido, ponerlo a secar y lavar equipo, se tarda 15 minutos.

Si el tratamiento se realiza en el reactor en cantidad de 300 litros, se tarda más tiempo:

1. Un día en el tratamiento en el reactor.
2. Una noche en el reactor para que sedimente
3. Una cuatro horas sacando el sedimento del reactor y poniendo parte en el filtro, otra parte en baldes mientras se filtra lo que está en el filtro y lavando el reactor.
4. En el proceso de filtración se puede tardar de tres a cinco días. El tiempo es tiempo de equipo. También hay una hora en promedio de tiempo de asistente cada día del proceso de filtración, que se dedica a agregar más mezcla tratada al filtro esto se realiza a lo largo del día en varias oportunidades.
5. Después del filtrado, se tarda cuatro hora en sacar los lodos del filtro y lavar
6. Luego se pone a secar al sol, depende del tiempo puede ser que dure de tres a cinco días.

## **ANEXO 2**

**MÈTODO POR TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS PARA  
EL TRATAMIENTO DE DESECHOS LÍQUIDOS  
PELIGROSOS.**

## MÉTODO POR TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS.

### Tratamiento de las muestras:

La **primera fase del tratamiento** consistió en:

- a) eliminación de oxidantes fuertes mediante hierro elemental: se añadieron 2,0 g de lana de hierro (brillo) por cada litro de solución y se dejaron reaccionar por 24 horas.
- b) basificación y sulfuración para precipitar sulfuros, óxidos e hidróxidos insolubles: se basificó levemente ( $\text{pH} < 9$ ) la solución agregando NaOH acuoso 1:1 y mezclando; enseguida se agregó sulfuro de sodio de grado técnico de 60% de pureza, disuelto en el mínimo volumen de agua, y se mezcló; se dejó reaccionando por 24 horas; finalmente se ajustó el pH a un valor cercano a 11 con NaOH 1:1.
- c) filtración: se dejaron sedimentar los sólidos formados durante 24 horas, al cabo de las cuales se filtró el líquido decantado a través de un filtro grueso de hilo de tela deshilachada (mecha). Los sólidos se reservaron para su solidificación.

Con esta primera fase se limitó la posibilidad de que la muestra dañase las membranas, a la vez que se hizo una primera reducción de la concentración de las especies contaminantes.

La **segunda fase del tratamiento** consistió en filtrar el líquido clarificado mediante OI.

De esta filtración resultan un concentrado y un filtrado. El concentrado es la fracción líquida en que quedan los solutos, mientras que el permeado es la fracción líquida en que la concentración de solutos es mucho menor, y que debería de poder ser desechada sin tratamiento adicional.

Estas dos fases de tratamiento se aplicaron a las muestras de los desechos altamente tóxicos seleccionados. Se midió la concentración de las especies químicas tóxicas de las muestras antes y después de cada fase de tratamiento.

3.- Se utilizaron los siguientes **reactivos**:

Fe	de origen industrial, lana de hierro (brillo).
NaOH	grado técnico, en hojuelas.
Na <sub>2</sub> S	grado técnico con 60% de pureza.

4.- Se utilizaron los siguientes **materiales**:

Recipientes para muestras a tratar.  
Recipientes para reacción.  
Material para filtro (hilo de tela, mecha).  
Recipientes para muestras a analizar.

En el cuadro X se indican para cada una de las muestras las cantidades de materiales utilizadas y la presión a que operó la membrana.

**Cuadro A2-1.** Condiciones y cantidades de reactivos aplicadas a las muestras sometidas a tratamiento por tecnología de membranas.

MUESTRA	Residuo de AAS	Residuo de DQO
Fe (g / L)	2	2
Na OH (g / L)	12	180
Na <sub>2</sub> S (g / L)	5	5
material de filtro (mecha)	2	6
presión sobre membrana / bar	5	14
flujo de permeado / flujo concentrado	0,3	< 0,05

El tratamiento general descrito fue aplicado a las dos muestras, pero la muestra del desecho de DQO requirió de algunos cambios y un paso adicional, debido a su alta concentración. Esto se detalla a continuación.

Particularidades del tratamiento de la muestra de DQO:

El desecho de la DQO contenía una alta concentración de ácido sulfúrico. Inicialmente no fue posible filtrar la muestra tratada de DQO por la membrana, debido a la alta concentración de sulfato de sodio. Para poder obtener un filtrado, fue necesario reducir la concentración de solutos. Esto se logró enfriando la muestra tratada a -2°C y decantando el líquido sobrenadante. El sulfato de sodio tiene una variación pronunciada de su solubilidad con la temperatura, de modo que fue posible eliminar gran parte de él mediante esta operación. Con ello fue posible obtener un filtrado, aunque en forma un tanto ineficiente (cuadro A2-1).

Observaciones acerca del procedimiento general para tratar las muestras:

**Reducción con hierro:** Se agrega una cantidad de hierro elemental para que reaccione con las especies oxidantes que puedan dañar la membrana. Podría bien ser papel de aluminio. Es preferible un exceso a dañar la membrana. Estos metales reaccionan también con el ión hidrógeno, cosa que no representa mayor inconveniente, pero debe tenerse en cuenta.

**Cantidad de sulfuro:** El sulfuro agregado estuvo en 10% de exceso con respecto a la cantidad de hierro empleado como reductor, suponiendo que este formaría FeS.

**Basificación:** Antes de agregar sulfuro a las muestras, se les basificó apenas levemente. Por ser los sulfuros de algunos metales mucho menos solubles que los hidróxidos, el sulfuro libera iones OH<sup>-</sup> de los hidróxidos sólidos formados durante el proceso de neutralización. Estos iones hidróxido elevan el pH de la solución al ser liberados. El aumento del pH en las horas posteriores a la adición del sulfuro es la prueba de que esta reacción ocurre. En el caso de la muestra de DQO, por ejemplo, el pH final después de la reacción del sulfuro con los hidróxidos fue de 12.